



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS
SUAVES EN
FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA***

T E S I S

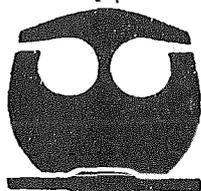
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA INORGÁNICA

PRESENTA:

M.C. MA. INES ROSALES VAZQUEZ

ASESOR:

DR. RAUL ALEJANDRO VALENZUELA M.



JUNIO, 1997

M-251658



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS
SUAVES EN
FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA*

M.I.R.V.

Descubrir es ver lo que todo el mundo ha visto y pensar de ello lo que nadie ha pensado.

A. Szent-Gyorgyi

Es preferible abrir la mente movida por la curiosidad que cerrarla movida por la convicción.

G. Spence

..... por que existen aquellos que poseyendo tan poco, lo dan todo,
y en esa generosidad su cofre jamás se encontrará vacío....

G. Jalil Gibran

Con profundo cariño, admiración y respeto.....

A mis padres:

Leonardo y Raquel

A mis hermanos:

Magdalena

Roberto

Eliseo

Margarita

Jesús

Elena

A mis sobrinos:

Daniel

Iván

Imanol

A Juan Antonio....

Por su constante aliento a no desfallecer hasta lograr la meta.

*Gracias a Dios por el milagro de la vida y por permitirme
contemplar la grandeza y magnificencia de su obra.*

Un sincero agradecimiento....

- *Al Dr. Raúl A. Valenzuela M., por su asesoría y constantes sugerencias valiosas que hasta la conclusión de este trabajo me ha sabido proporcionar, y por supuesto, por su amistad.*
- *Al Dr. Víctor M. Castaño M., por sus valiosas discusiones técnicas que incondicionalmente me ha brindado a lo largo del desarrollo de este trabajo.*
- *Al M. en C. Marco A. Ponce V., por el gran apoyo recibido durante su gestión como Jefe del Departamento de Materiales del IIE.*
- *Al Físico Esteban Amano T., por su gran capacidad y amable disposición para mantener funcionando eficientemente el sistema de medición en frecuencia.*
- *Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones.*
- *Al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) por la oportunidad para la realización de este trabajo y las facilidades brindadas en el desarrollo experimental.*
- *A todos los forjadores de mi preparación académica por sus valiosas enseñanzas.*
- *A todos aquellos que creyendo en mi, contribuyeron de una u otra forma en la realización de este trabajo.*
- *Al Conacyt por el apoyo económico recibido a través del Programa de Cátedras Patrimoniales.*

CONTENIDO

Contenido	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	x
Glosario de Términos	xi
Resumen	xiv
Capítulo 1.- INTRODUCCION	1
Capítulo 2.- FERRITAS	8
Capítulo 3.- ESPECTROSCOPIA DE INDUCTANCIAS	19
Capítulo 4.- TECNICA EXPERIMENTAL	30
4.1.- <i>Preparación de Muestras</i>	30
4.2.- <i>Evaluación Fisicoquímica</i>	35
4.3.- <i>Caracterización por Espectroscopía de Inductancias</i>	41
4.4.- <i>Establecimiento del Circuito Eléctrico Equivalente</i>	43
Capítulo 5.- RESULTADOS	47
5.1.- <i>Resultados de la Preparación de Muestras</i>	47
5.2.- <i>Resultados de la Evaluación Fisicoquímica</i>	48
5.3.- <i>Resultados de la Caracterización por Espectroscopía de Inductancias</i>	63
5.4.- <i>Simulación del Circuito Eléctrico Equivalente Establecido</i>	80
Capítulo 6.- DISCUSION Y ANALISIS	89
Capítulo 7.- CONCLUSIONES	108

LISTA DE FIGURAS.

Fig. 1.1.- Distribución del mercado de materiales magnéticos durante 1989.

Fig. 2.1.- Estructura cristalina de espinela (AB_2O_4).

Fig. 2.2.- Contribuciones reversibles de la pared y resonancia de espines en $NiFe_2O_4$.

Fig. 2.3.- Representación del modelo de Globus a campos pequeños.

Fig. 2.4.- Variación de la susceptibilidad con el tamaño de grano.

Fig. 2.5.- Representación del modelo de Globus a campos mayores que el crítico.

Fig. 3.1.- Impedancia compleja para un monocristal de $LiTaO_3$. Dirección "a"

Fig. 3.2.- Impedancia compleja para un monocristal de $LiTaO_3$. Dirección "c"

Fig. 3.3.- Permeabilidad en función de la frecuencia a diferentes campos aplicados.

Fig. 3.4.- Plano complejo de la permeabilidad para diferentes campos aplicados.

Fig. 4.1.- Diagrama del proceso típico de fabricación cerámica.

Fig. 4.2.- Ciclo de sinterización empleado.

Fig. 4.3.- Diagrama del equipo para evaluar temperatura de Curie.

Fig. 4.4.- Circuito eléctrico propuesto.

Fig. 5.1.- Tamaño de partícula promedio de la materia prima.

Fig. 5.2.- Tamaño promedio de partícula en función del tiempo de molienda. $x = 0.3$.

Fig. 5.3.- Distribución del tamaño de partícula del material semiprosesado.

Fig. 5.4.- Variación de la densidad de las muestras por efecto del tiempo de sinterización.

Fig. 5.5.- Micrografías de muestras de composición $x = 0.3$ sinterizadas por 6 y 12 hr.

Fig. 5.6.- Micrografías de muestras de composición $x = 0.3$ sinterizadas por 24 y 40 hr.

- Fig. 5.8.- Micrografías de muestras de composición $x = 0.35$ sinterizadas por 6 y 96 hr.
- Fig. 5.9.- Micrografías de muestras de composición $x = 0.4$ sinterizadas por 6 y 96 hr.
- Fig. 5.10.- Diámetro promedio de grano en función del tiempo de sinterizado.
- Fig. 5.11.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. $x = 0.3$
- Fig. 5.12.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. $x = 0.35$
- Fig. 5.13.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. $x = 0.4$
- Fig. 5.14.- Difractograma de rayos X para $x = 0.3$
- Fig. 5.15.- Difractograma de rayos X para $x = 0.35$
- Fig. 5.16.- Difractograma de rayos X para $x = 0.4$
- Fig. 5.17.- Variación del contenido de Zn vs. tiempo de sinterizado.
- Fig. 5.18.- Inductancia real vs. frecuencia (experimental original).
- Fig. 5.19.- Inductancia imaginaria vs. frecuencia (experimental original).
- Fig. 5.20.- Comportamiento típico de L' y L'' normalizada.
- Fig. 5.21.- Plano complejo de L antes de eliminar el efecto del embobinado.
- Fig. 5.22.- Plano complejo de la inductancia normalizado.
- Fig. 5.23.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.3$
- Fig. 5.24.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.3$
- Fig. 5.25.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.3$
- Fig. 5.26.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.35$
- Fig. 5.27.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.35$
- Fig. 5.28.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.35$
- Fig. 5.29.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.4$
- Fig. 5.30.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.4$
- Fig. 5.31.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado. $x = 0.4$
- Fig. 5.32.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.33.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.34.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.35.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.36.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.37.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.38.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.39.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.35$

- Fig. 5.40.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.41.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.42.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.43.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.44.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.45.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.46.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.3$
- Fig. 5.47.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.48.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.49.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.35$
- Fig. 5.50.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.51.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
- Fig. 5.52.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.4$
-
- Fig. 6.1.- Permeabilidad en función del tiempo de sinterizado.
- Fig. 6.2.- Permeabilidad en función del tamaño de grano.
- Fig. 6.3.- Frecuencia de relajamiento en función del tiempo de sinterizado.
- Fig. 6.4.- Ajuste de la f_r en función del tiempo de sinterizado.
- Fig. 6.5.- Frecuencia de relajamiento en función del tamaño de grano.
- Fig. 6.6.- Frecuencia de relajamiento vs T con dos diferentes tamaños de grano.
- Fig. 6.7.- f_r vs $1/T^2$ para dos diferentes tamaños de grano.
- Fig. 6.8.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.3$
- Fig. 6.9.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.35$
- Fig. 6.10.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.4$
- Fig. 6.11.- Constante de anisotropía magnetocristalina vs T . $x = 0.35$
- Fig. 6.12.- Magnetización de saturación vs T . $x = 0.35$ y 0.4
- Fig. 6.13.- Relación entre la constante de anisotropía K_1 y la f_r experimental.
- Fig. 6.14.- Cuadrado de la magnetización de saturación vs R_p experimental. $x = 0.35$, $x = 0.4$.
- Fig. 6.15.- Cuadrado de la magnetización de saturación vs R_p experimental. $x = 0.4$.

LISTA DE TABLAS.

Tabla 2.1.- Características de la Estructura de Espinela.

Tabla 4.1.- Resultados Experimentales.

Tabla 5.1.- Composición y Condiciones de Preparación.

Tabla 5.2.- Densidad, Pérdida de Masa y Variación Volumétrica por Sinterizado.

Tabla 5.3.- Tamaño de Grano Promedio (micras).

GLOSARIO DE TERMINOS.

Permeabilidad μ .

La permeabilidad normal o simplemente permeabilidad esta dada como $\mu = B/H$ cuando la muestra está en el estado magnético cíclico. Mientras que la permeabilidad inicial (μ_0) es el límite de la relación B/H cuando H tiende a cero.

Susceptibilidad χ .

La susceptibilidad (χ) es una medida del aumento del momento magnético (I) causado por la aplicación de un campo (H) y se define como:

$$\chi = I/H \quad \text{ó} \quad \chi = (\mu - 1)/4\pi$$

donde: $I = (B - H)/4\pi$ y $\mu = B/H$

I es el momento magnético por unidad de volumen (M/V) o intensidad de magnetización con m líneas magnéticas por unidad de área (m/a); y B es la inducción magnética o densidad de flujo (número total de líneas por unidad de área y se define como ($B = H + 4\pi I$).

La presencia del factor 4π se debe al hecho de que una unidad polar origina un campo unitario en todas direcciones en la superficie de una esfera de radio unitario que envuelve al polo y esta esfera tiene un área de 4π .

La unidad de inducción en el sistema cgs es el "gauss" y en el sistema MKS es weber /m² que equivale a 10⁴ gauss. En los materiales diamagnéticos la susceptibilidad es negativa, mientras que en las sustancias ferromagnéticas (Fe) puede ser de 1000 ó más.

Magnetización de Saturación Ms (G).

A medida que el campo H aumenta indefinidamente, la magnetización M de un material ferromagnético alcanza un límite finito, conocido como saturación.

Magnetostricción.

Se conoce como magnetostricción a los cambios dimensionales (generalmente del orden de unas cuantas partes por millón) que se presentan cuando un cuerpo es magnetizado. Estos cambios se conocen como magnetostricción de Joule (λ) y corresponde al cambio dimensional Δl en la dirección del campo aplicado, es decir: $\lambda = \Delta l / l$.

Constante de Anisotropía Magnetocristalina K1 (Joule/m³).

En el caso de monocristales, las propiedades dependen de la dirección en la cual se midan, aunque algunos de estos cristales son cúbicos y ciertas propiedades son isotrópicas, magnéticamente son anisotrópicos en su respuesta a un campo magnético. En los materiales policristalinos, los cristales están orientados al azar, por lo que las propiedades en diversas direcciones no son marcadamente diferentes.

Temperatura de Curie T_C (°C).

Temperatura de transición por arriba de la cual los materiales pierden sus propiedades ferromagnéticas.

Frecuencia de Relajamiento f_r (Hz).

Frecuencia a la cual los diferentes mecanismos de magnetización dejan de responder al cualquier campo magnético.

Fuerza Coercitiva H_c (Oe).

Campo magnético necesario para reducir a cero la densidad de flujo magnético de un material.

Intensidad de Campo H (Oe).

Parámetro que caracteriza la magnitud del campo alterno.

Densidad de Flujo B (G)

Campo magnético inducido en un área perpendicular a la dirección de flujo.

Remanencia B_r (G).

Máxima inducción intrínseca posible de un material.

Material Magnéticamente Suave.

Material magnético de baja coercitividad.

Histéresis Magnética.

En un material magnético, es la variación irreversible de la densidad de flujo o magnetización asociada con el cambio en la intensidad del campo magnético e independiente de la velocidad de cambio.

RESUMEN:

El propósito principal del presente trabajo de investigación ha sido el de realizar un estudio exhaustivo de las propiedades magnéticas a través de técnicas de corriente alterna (CA) de los materiales magnéticos suaves, del tipo Ni-Zn, con el objeto de establecer una relación con su microestructura granular, y de este modo poder establecer las propiedades finales y/o el comportamiento en CA del material, mediante consideraciones microestructurales.

La metodología consistió en sintetizar tres diferentes composiciones comerciales de ferrita de Ni-Zn mediante la técnica cerámica tradicional, empleando diferentes condiciones de sinterización, específicamente, la duración del tratamiento térmico a la temperatura de residencia; con el propósito de obtener una gama amplia de tamaños de grano.

La caracterización incluyó la determinación de propiedades fisicoquímicas, como la variación de dimensiones físicas y densidad por sinterización, tamaño de grano, composición por difracción de rayos X, análisis químico puntual y temperatura de Curie. El comportamiento de la inducción del material en función de la frecuencia se estableció mediante espectroscopía de inductancias en el intervalo de 5 Hz a 13MHz, tanto a temperatura ambiente como en el intervalo de -160 °C a 20 ó 30 °C por arriba de la temperatura de Curie de cada diferente composición. Con el propósito de evitar los fenómenos de histéresis, esta determinación se limitó a campos magnéticos bajos.

El análisis de los resultados de espectroscopía de inductancias, mediante los formalismos de la permeabilidad compleja, nos llevó a proponer un circuito eléctrico simple que modela el comportamiento de estas ferritas policristalinas de Ni-Zn. Los elementos eléctricos del circuito se asociaron directamente con parámetros físicos del material.

Finalmente, se establecieron correlaciones entre propiedades magnéticas macroscópicas fácilmente mensurables, como la frecuencia de relajamiento y los elementos de circuito con propiedades magnéticas intrínsecas como la constante de anisotropía y la magnetización de saturación.

El desarrollo de este trabajo ha contribuido a lograr una imagen más clara de los principios fundamentales que intervienen en los mecanismos de magnetización dinámica. Desde el punto de vista tecnológico o de investigación aplicada, facilita el diseño de materiales al permitir maximizar o limitar determinadas propiedades para aplicaciones específicas. Esto, a través del entendimiento del efecto que tienen los diversos parámetros microestructurales (derivados a su vez de los parámetros o condiciones de proceso) sobre las propiedades finales del producto.

El trabajo se ha estructurado en siete capítulos que se detallan a continuación:

Capítulo 1.- Se presenta un panorama general de los tipos y clases de materiales magnéticos, así como su situación actual.

Capítulo 2.- Este capítulo ofrece un resumen de las propiedades de las ferritas suaves, incluyéndose la estructura cristalina que presentan y los modelos que previamente se han propuesto sobre los mecanismos de magnetización.

Capítulo 3.- Se explica la técnica de espectroscopía de inductancias y el tipo de información que de ella se obtiene, así como sus ventajas y aplicabilidad.

Capítulo 4.- En este capítulo se detallan las condiciones de proceso empleadas en la preparación de las muestras y se explican las diferentes técnicas de caracterización empleadas. Se muestran también los parámetros involucrados en el establecimiento del circuito equivalente.

Capítulo 5.- El capítulo 5 señala los resultados obtenidos en la preparación de las muestras y en la caracterización fisicoquímica y mediante espectroscopía de inductancias de las tres diferentes composiciones.

Capítulo 6.- Se presenta el análisis y la discusión de los resultados de la caracterización y simulación del comportamiento de estos materiales. Se establecen relaciones entre diversas propiedades magnéticas macroscópicas e intrínsecas y se analizan los mecanismos de magnetización dinámica.

Capítulo 7.- Se presentan las conclusiones obtenidas a través del desarrollo de este trabajo de investigación.

Capítulo 1.

INTRODUCCION:

En los inicios de la industria eléctrica, la necesidad existente de materiales magnéticos era cubierta exclusivamente por el hierro y sus diferentes aleaciones. Sin embargo, su uso en altas frecuencias se vio limitada, en eficiencia y costo, debido a la presencia de altas pérdidas por corrientes parásitas. Esta situación orientó las investigaciones hacia materiales magnéticos aislantes, de acuerdo con la idea original de S. Hilpert en 1909.^[1]

El desarrollo de ferritas en la forma de materiales cerámicos sinterizados, ha permitido el uso de estos óxidos de alta resistividad eléctrica como materiales magnéticos en aplicaciones de alta frecuencia. De entonces a la fecha se han realizado enormes esfuerzos en investigación y desarrollo para mejorar los materiales de ferrita de manera que satisfagan las crecientes necesidades cualitativas y cuantitativas de los consumidores.^[2,3]

Las ferritas comerciales son materiales cerámicos policristalinos formados de óxido de hierro como principal constituyente. De acuerdo con su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas, se dividen en dos grandes grupos: a).- *Ferritas Duras*, con estructura cristalina hexagonal y estado de magnetización aún después de eliminar el campo magnetizante, es decir, presentan magnetización remanente, y b).- *Ferritas Suaves*, con estructura cristalina cúbica y cuyas propiedades sólo se manifiestan en presencia de campos magnetizantes.^[4]

A su vez, atendiendo a su composición química, las ferritas suaves se dividen en dos categorías básicas: a) *Ferritas de manganeso-cinc (Mn-Zn)* y b) *Ferritas de níquel-cinc (Ni-Zn)*. Las primeras son ferritas de alta permeabilidad cuya aplicación se limita a bajas frecuencias debido a efectos de relajación, mientras que las segundas, a pesar de que presentan propiedades más pobres (mayores pérdidas por histéresis), sus pérdidas en frecuencia son menores debido a su mayor resistividad.^[5,6]

Generalmente es imposible optimar en forma simultánea todos y cada uno de los parámetros relevantes para las diferentes aplicaciones, por lo que existe toda una gama de estos materiales, dependiendo de la proporción de Mn/Zn y Ni/Zn^[7] y de las condiciones de preparación, las cuales se reflejan en las diferentes microestructuras del producto final. Esto hace que el desarrollo de las ferritas sea una tarea complicada, donde la economía juega un papel relevante.

Puesto que la principal diferencia entre las ferritas de Mn-Zn y las de Ni-Zn, es que las primeras tienen las más altas permeabilidades a baja frecuencia, mientras que las de Ni-Zn tienen las mayores resistividades; se espera que a medida que la frecuencia de medición aumenta la diferencia en permeabilidad deja de ser efectiva.^[5] En la práctica, las ferritas de Mn-Zn se usan hasta 2 MHz, que representa la transición entre el predominio de las pérdidas por histéresis y por corrientes parásitas, siendo éstas últimas menores en las ferritas de Ni-Zn. De esta forma, ambas familias de materiales (Mn-Zn y Ni-Zn) se complementan, de tal manera que su aplicación es viable en un amplio intervalo de frecuencias, desde frecuencias de audio hasta varios cientos de megahertz.^[1]

Los materiales magnéticos suaves son prácticamente esenciales en casi todos los aspectos de la tecnología eléctrica y electrónica moderna, debido a su habilidad para concentrar y dar forma al flujo magnético en forma eficiente. Las características deseables más importantes en casi todas las aplicaciones de estos materiales

magnéticos son: inducción o magnetización de saturación alta, permeabilidad elevada, baja coercitividad y bajas pérdidas en el núcleo.

A bajas frecuencias las ferritas se usan como núcleos de transformadores, donde básicamente se requieren altas permeabilidades.^[8] A altas frecuencias, sin embargo, el requisito principal son las bajas pérdidas. Sus principales aplicaciones están en inductores, transformadores, deflectores magnéticos, cabezas de grabación, transductores, etc.^[9]

La mayor parte de las aplicaciones magnéticas que operan a la frecuencia de línea (60 Hz) son altamente sensibles al costo, de modo que la ingeniería de producción y manufactura constituyen los prospectos de mejora inmediatos. Por otra parte la disponibilidad de ferritas y vidrios metálicos con propiedades tales como elevada cuadratura en el ciclo de histéresis o ciclo BH, alta permeabilidad y bajas pérdidas en el núcleo a altas frecuencias ha hecho posible no sólo el desarrollo de nuevas aplicaciones, como es el caso de los sensores, sino también marcadas extensiones de los viejos conceptos. Ejemplo de estos últimos incluye el uso de reguladores y amplificadores magnéticos en fuentes de poder tipo interruptor, que operan hasta 1 MHz y de compresión de pulsos magnéticos en dispositivos que controlan potencia de hasta 10^{12} W.^[9]

A medida que la frecuencia aumenta, las pérdidas por corrientes parásitas juegan un papel cada vez más importante en el control de las propiedades magnéticas. A frecuencias ligeramente por arriba de algunos kHz ordinariamente se emplean tanto las ferritas como las laminaciones metálicas. En la mayor parte de los casos el aumento en la frecuencia permite el empleo de componentes magnéticos más pequeños, así el funcionamiento u operatividad juega un papel más importante en cuanto al costo que en las aplicaciones a las frecuencias en que operan las fuentes de alimentación comunes.^[9]

En los años 50's, el desarrollo de las ferritas como materiales magnéticos de aplicación práctica fue de gran importancia. En el caso de las ferritas suaves, su fórmula general es $MO.Fe_2O_3$, donde M es una mezcla de Mn-Zn o Ni-Zn. Normalmente estas ferritas se procesan mediante la técnica de polvos cerámicos que permite obtener una amplia variedad de formas (toroides, núcleos "C", núcleos "E-I", etc.). Un cuidadoso control de la composición, la estequiometría y el procesamiento es determinante para obtener propiedades consistentes.^[2] La microestructura juega también un papel primordial, especialmente en lo que respecta a los efectos de los límites de grano.

De todas las propiedades de las ferritas suaves, su alta resistividad, del orden de $1 \Omega\cdot m$ para las de Mn-Zn y de al menos $10^4 \Omega\cdot m$ para las de Ni-Zn, es la característica más importante. La consecuente reducción en las pérdidas por corrientes parásitas, hace de las ferritas elementos imprescindibles en aplicaciones a frecuencias por arriba de algunos MHz, y hasta frecuencias de microondas.

En 1988-89 la producción mundial de ferritas suaves se estimó en 1,005,000 ton. y sus expectativas de crecimiento eran del orden de 10-12% anual. Durante 1989 el mercado total de ferritas (duras y suaves) fue de \$2,000 millones de dls, de los cuales \$1,200 millones correspondieron a ferritas suaves.^[10] Esta proporción se ha mantenido en la actualidad. Los japoneses son los líderes mundiales en este sector y tres compañías ("TDK Electronics", "Sumitomo" y "Fuji Electro Chemical") dominan el mercado mundial. La estimación de la distribución del mercado de los principales materiales magnéticos durante 1988 se presenta en la Figura 1.1. En ella se puede observar que las ferritas (suaves y duras) abarcan el 62% del consumo global y de éstas las ferritas suaves cubren el 60%.^[11]

De acuerdo con un estudio de mercado reciente sobre cerámicas eléctricas^[12], el mercado de ferritas magnéticas tendrá un crecimiento constante hasta el año 2,000. En 1994, Estados Unidos consumió \$393 millones de dólares de este tipo de ferritas y se

espera que este monto se incremente a \$647 millones en el año 2,000, con un ritmo de crecimiento anual de 8.7%.

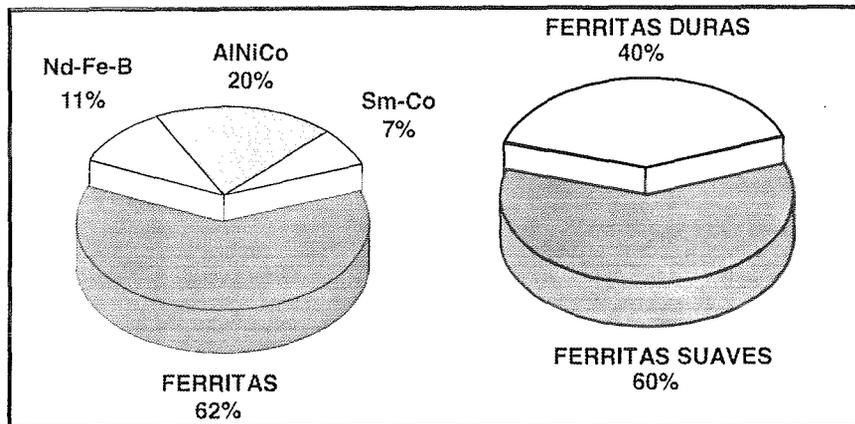


Fig. 1.1.- Distribución del mercado de materiales magnéticos durante 1989. ^[11]

Uno de los factores más importantes que ha motivado los esfuerzos recientes de desarrollo en ferritas, ha sido el crecimiento dramático del mercado de fuentes de alimentación conmutadas. El empleo de semiconductores capaces de operar en frecuencias del orden de MHz ha hecho posible que las fuentes de alimentación sean más compactas y eficientes, a través del uso de técnicas de regulación magnética en lugar de la regulación lineal tradicional. El incremento en la frecuencia de operación permite el uso de inductores y transformadores más pequeños pero también hace patente la necesidad de reducir en forma más eficiente las pérdidas en el núcleo. La operación a altas frecuencias requiere de un filtrado inductivo adicional para satisfacer los límites permisibles de interferencia electromagnética (EMI) cada vez más estrictos. ^[9]

Las mejoras en los materiales, especialmente en permeabilidad y pérdidas en el núcleo, están direccionadas por la necesidad de aumentar la eficiencia energética, por la creciente tendencia a la miniaturización a través de dispositivos operados a altas

frecuencias y por la posibilidad de aplicaciones novedosas como sensores y dispositivos de potencia de pulsos de gran escala.

El entendimiento de los efectos que tiene la microestructura de los materiales magnéticos sobre las propiedades finales a corriente directa (CD), ha alcanzado un alto grado de madurez, mientras que, por otra parte, las propiedades en función de la frecuencia (CA) todavía son objeto de constante e intensa investigación. Existen todavía grandes interrogantes en cuanto a la física básica y la ciencia de materiales que controlan las propiedades que se aprovechan en una gran variedad de aplicaciones de las ferritas, entre las que destacan los mecanismos de los fenómenos de relajamiento.

Atendiendo a todo lo anterior, el presente trabajo se ha fundamentado en la necesidad que existe de desarrollar trabajo de investigación adicional en el campo de ferritas para aplicación en altas frecuencias, las cuales, de acuerdo con la necesidad preponderante de ahorrar energía, presentan un mercado que crece día con día.

El presente estudio de los fenómenos de magnetización reversible contribuye al entendimiento de las propiedades magnéticas intrínsecas de estos materiales, a través del establecimiento de relaciones entre la microestructura y estequiometría que presenten con su comportamiento en frecuencia. De esta manera, a nivel tecnológico, este estudio contribuye a predecir las propiedades finales en base a estudios microestructurales y/o diseñar materiales específicamente para cada diferente aplicación.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "Soft Ferrites", a User's Guide, *MMPA SFG-89*
- 2.- M. Zenger, M. Bogs, R. Lucke and G. Schulz, "High-Quality Ferrite Production", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. 74(3), 1995, pp 77-81.

- 3.- J. Taylor, S.T. Reczek and A. Rosen, "Soft Ferrite Processing", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **74**(4), 1995, pp 91-94.
- 4.- J. Smit, "Magnetic Properties of Materials", McGraw Hill Book Co. 1971.
- 5.- W. H. von Aulock, "Handbook of Microwave Ferrite Materials", *Academic Press*, 1965, Cap.6, pp 381.
- 6.- A. Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- 7.- "Ferrites Components and Accessories", MMG Catalog, Issue 1A, 1995.
- 8.- C. Hendricks and V. Amarakoon, "Processing of Mn-Zn Ferrites for High-Frequency Switch-Mode Power Supplies", *Cer. Bull.* **70**(5), 1991, pp 817.
- 9.- G. E. Fish, "Soft Magnetic Materials", *Proceedings of the IEEE.* **78**(6), 1990, pp 947-972.
- 10.- "Modern Ferrite Technologies and Products" in 'Advances in Materials Technology Monitor', UNIDO **Issue 29**, Sep. 1992.
- 11.- "An Attractive Proposition", *Electrical Review* Vol. **221** (5), 1988, pp 36-7.
- 12.- "Electronic Ceramics: An Industry and Market Analysis" Business Communications Co. Inc., May 1995; citado en: T. Abraham, "Economics of Electronic Ceramics", *ACerS Bulletin*, Vol. **75**(2), 1996, pp 47-49.

Capítulo 2

FERRITAS.

Las ferritas son materiales cerámicos policristalinos formados de óxido de hierro y algún otro óxido bivalente o mezclas de estos. De acuerdo con su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas, se dividen en dos grupos: a).- *Ferritas Duras*, con estructura cristalina hexagonal y estado de magnetización remanente aún después de eliminar el campo magnetizante, y b).- *Ferritas Suaves*, con estructura cristalina cúbica y propiedades manifiestas sólo en presencia de campos magnetizantes externos.

De las ferritas cúbicas, las de composición del tipo $MO.Fe_2O_3$ tienen propiedades magnéticas de especial utilidad. Estas ferritas son de especial aplicación a frecuencias altas debido a su resistividad elevada (un millón o más veces que las de las aleaciones metálicas normalmente usadas), la cual a su vez les confiere bajas pérdidas por corrientes parásitas. Sin embargo, la magnetización de saturación que presentan (~ 5,000 Gauss) es mucho menor que la del hierro metálico, por lo que sólo tienen aplicación a niveles de inducción bajos. La permeabilidad inicial μ_i de las ferritas (permeabilidad a campos bajos) normalmente va de 1,000 a 5,000.

Las ferritas de aplicación práctica presentan la estructura cristalina de la espinela ($MgAl_2O_4$), en la cual los átomos de oxígeno forman una estructura de empaquetamiento compacto centrada en las caras. En la espinela normal los iones Mg^{2+} se ubican en los sitios tetraédricos (rodeados simétricamente por 4 iones O^{2-}).

Los iones Al^{3+} se encuentran rodeados por 6 átomos de oxígeno localizados en los centros de las caras de un cubo (posiciones octaédricas). En la ferrita de cinc, los iones Zn^{2+} ocupan las posiciones de los iones Mg^{2+} y los iones Fe^{3+} la de los Al^{3+} en la espinela.

Los compuestos que cristalizan en la estructura de espinela, se dividen en dos grupos: a). de **espinela normal**, como se ha descrito para el caso de MgAl_2O_4 y del ZnFe_2O_4 y; b). de **espinela inversa**, de la cual la ferrita de níquel es un ejemplo. En la ferrita de níquel la mitad de los iones Fe^{3+} se encuentran en las posiciones tetraédricas del Mg^{2+} y la otra mitad, junto con todos los iones Ni^{2+} están en las posiciones octaédricas del Al^{3+} . Una espinela normal puede escribirse como $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ y una espinela inversa como $\text{Fe}^{3+}(\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. La ferrita más simple, conocida como magnetita, presenta una estructura de espinela inversa, es decir, $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. Lo anterior se resume en la Tabla 2.1.^[1]

Tabla 2.1
Características de la Estructura de Espinela

ESPINELA NORMAL		ESPINELA INVERSA	NO. DE COORDINACIÓN	GRADO DE OCUPACIÓN
MgAl_2O_4	ZnFe_2O_4	NiFe_2O_4		
1 Mg^{2+}	1 Zn^{2+}	1 Fe^{3+}	4 (t)	1/8
2 Al^{3+}	2 Fe^{3+}	1 Ni^{2+} , 1 Fe^{3+}	6 (o)	2/4
4 O^{2-}	4 O^{2-}	4 O^{2-}	-	-

Ambas estructuras se pueden considerar como un empaquetamiento compacto de los átomos de oxígeno con los átomos metálicos en los sitios intersticiales. De los doce sitios que presenta cada molécula de $\text{M.Fe}_2\text{O}_4$, ocho tienen un número de

coordinación de 4 (sitios tetraédricos) y sólo uno de los ocho está ocupado por un ion metálico; cuatro tienen un número de coordinación de 6 (sitios octaédricos) de los cuales sólo dos están ocupados. En la espinela normal los átomos de cualquiera de cada diferente tipo de posición son equivalentes, mientras que en la espinela inversa son diferentes. La estructura de espinela se muestra en la Figura 2.1.^[2]

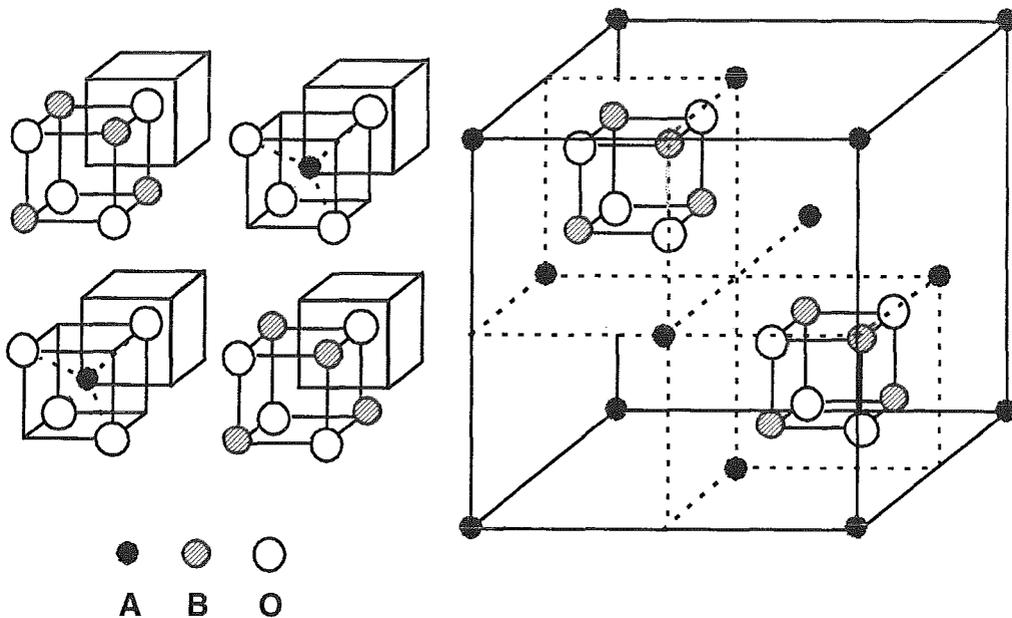


Fig. 2.1.- Estructura cristalina de espinela (AB₂O₄).

Estos compuestos forman soluciones sólidas con cualquiera de los componentes, Fe₂O₃ y MO. A altas temperaturas (1300 °C) el intervalo de composición de cada solución puede llegar a ser de 65-75% Fe₂O₃ y 35-25% MO y por el otro lado 15% Fe₂O₃ y 85% MO. A bajas temperaturas el intervalo de composición no es tan amplio y el Fe₂O₃ o el MO pueden precipitar en forma de hematita u óxido metálico bivalente. Sin embargo, el exceso de Fe₂O₃ (respecto a la estequiometría) se puede disolver en la fase espinela mediante su reducción a alta temperatura, para formar magnetita ($3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2 \text{ FeFe}_2\text{O}_4$).

+ $\frac{1}{2}$ O₂). Una vez en la fase espinela, la magnetita forma soluciones sólidas prácticamente con todas las ferritas.^[3]

Las propiedades magnéticas de las ferritas han sido tema de investigación durante muchos años. Las desviaciones considerables en composición respecto de la estequiométrica generalmente repercuten en permeabilidades iniciales bajas.

La relación de la magnetización de saturación (M_s) con la composición estequiométrica ha sido considerada por Néel,^[4] quien ha interpretado la magnitud de los momentos magnéticos moleculares y su variación con la composición en términos del antiferromagnetismo. Esta teoría fue primeramente diseñada para explicar el hecho de que el momento atómico promedio de los átomos de Fe en la magnetita y de los átomos de Fe y Ni en la ferrita de níquel es mucho menor de lo que se podría esperar de la estructura conocida de los átomos magnéticos. Néel señaló que los dos diferentes tipos de posiciones están rodeados en forma diferente por los otros átomos y que los momentos magnéticos de los iones de un tipo pueden ser antiparalelos a los del otro, siendo el momento observado la diferencia entre ambos.

Esta teoría ha sido aplicada exitosamente a las ferritas mixtas. Los momentos magnéticos de los iones 2Fe^{3+} en la magnetita (espinela inversa) se cancelan entre sí y el momento total, $4 \mu_B$ (magnetones de Bohr) por molécula, es debido exclusivamente a los iones Fe^{2+} . En el caso de las ferritas de cobalto ($\text{Co.Fe}_2\text{O}_4$) y de níquel ($\text{Ni.Fe}_2\text{O}_4$) solo los iones Co^{2+} y Ni^{2+} contribuyen al momento magnético, que es de $3\mu_B$ y $2\mu_B$, respectivamente.

Cuando se adiciona ferrita de cinc ($\text{Zn.Fe}_2\text{O}_4$) a la ferrita de níquel ($\text{Ni.Fe}_2\text{O}_4$) en forma de solución sólida, los átomos de cinc van a las posiciones tetraédricas^[5] y reemplazan parte de los iones Fe^{3+} que se mueven a las posiciones octaédricas ocupadas inicialmente por los iones Ni^{2+} . El efecto teórico de lo anterior es un aumento

del momento magnético por molécula con una pendiente inicial tal que al extrapolar a la molécula pura de $\text{Zn.Fe}_2\text{O}_4$ ésta alcanzaría un valor de $10 \mu_B$. Sin embargo, en la curva experimental de variación del momento magnético con la composición, éste aumenta inicialmente de acuerdo a la pendiente teórica hasta alcanzar un máximo y entonces decae hasta un valor de cero, de acuerdo con el hecho de que la ferrita de cinc es paramagnética (no magnética).^[6] Esto se debe a que a altos contenidos de cinc los momentos magnéticos de los pocos iones Fe^{3+} que permanecen en los sitios tetraédricos (A), no pueden alinear antiparalelamente a ellos mismos, todos los momentos magnéticos de los iones presentes en los sitios octaédricos (B), ya que esto se opone a la interacción de intercambio negativa B-B, que no se ve afectada.^[6,7] El momento magnético máximo que se ha observado experimentalmente es de $6.25 \mu_B$ y corresponde a la ferrita mixta de Mn-Zn de composición 60% mol de $\text{Mn.Fe}_2\text{O}_4$. La temperatura de Curie de la ferrita de Ni (858 °K) disminuye constantemente con la sustitución de cinc por níquel.

En el caso de la ferrita de níquel pura, se ha demostrado que la variación de la susceptibilidad (y/o permeabilidad) con la frecuencia presenta dos regiones de dispersión.^[8] En la primera, la amplitud y la frecuencia de relajamiento es variable, mientras que la segunda, debida a la resonancia natural de espines, siempre se encuentra a la misma frecuencia en todas las muestras. En la Figura 2.2, se presenta la permeabilidad de la ferrita de níquel en función de la frecuencia. En ella se observa la mayor contribución del tamaño de grano (D) sobre la permeabilidad.

Además, el valor de susceptibilidad medido justo antes de la resonancia de espines y aquel determinado para una muestra de monodominios magnéticos, coinciden con el valor calculado a partir de la frecuencia natural de resonancia de espines. Independientemente de las técnicas de preparación y de las temperaturas de sinterización, todas las muestras de una misma composición tendrían los mismos campos anisotrópicos efectivos, así como la misma magnetización de saturación (M_s) y

temperatura de Curie (T_C). Es decir, si todas las muestras presentan las mismas propiedades magnéticas intrínsecas, entonces las variaciones en la susceptibilidad a lo largo del intervalo de frecuencias sólo se explican por diferencias en la estructura granular.^[8]

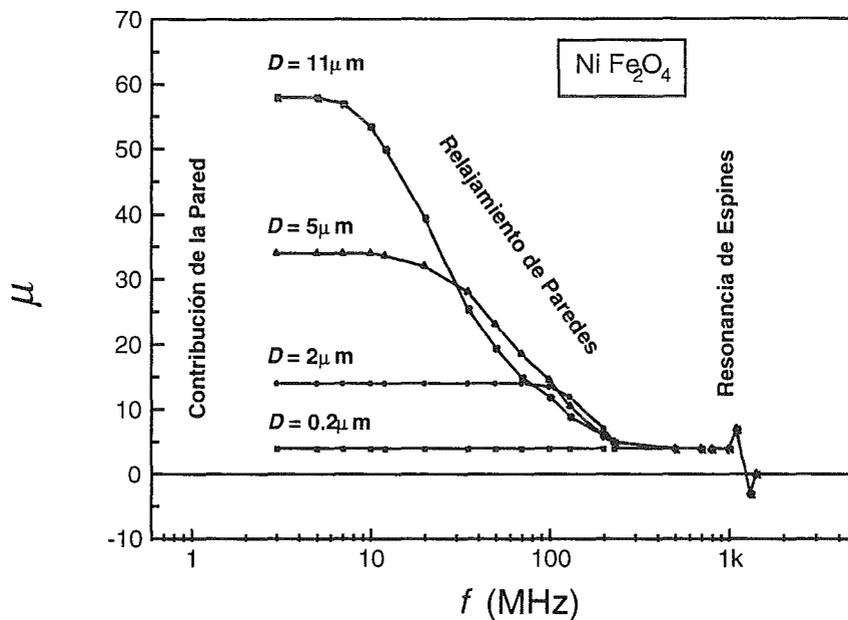


Fig. 2.2.- Contribuciones reversibles de la pared y resonancia de espines en NiFe_2O_4 .^[8]

Globus^[9] estableció una relación lineal entre la susceptibilidad $(\mu - 1)_C$ (corregida por la densidad real de la muestra mediante la relación $(\mu - 1)_C = (\mu - 1)(\rho_x / \rho)$, donde: ρ_x es la densidad de la muestra determinada por rayos X, y ρ es la densidad aparente de la muestra) y el diámetro promedio de grano D_m , basándose en el siguiente modelo: En un grano esférico, el diámetro de la pared de Bloch o pared de dominio esta relacionado directamente con el tamaño de grano, ya que la pared está anclada al límite de grano a lo largo de su circunferencia. Un pequeño campo aplicado hace que la pared se abombe

mientras permanece anclada a los límites de grano, como se muestra en la Figura 2.3. Tal curvatura lleva a una relación lineal entre la susceptibilidad y el diámetro D_m , es decir:

$$(\mu - 1)_c = a D \tag{Ec. 2.1}$$

donde a es una constante. Esta relación se representa gráficamente en la Figura 2.4.

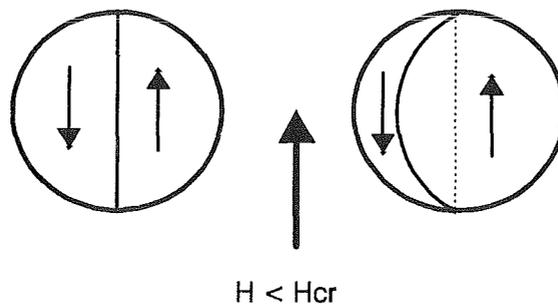


Fig. 2.3.- Representación del modelo de Globus a campos pequeños.^[9]

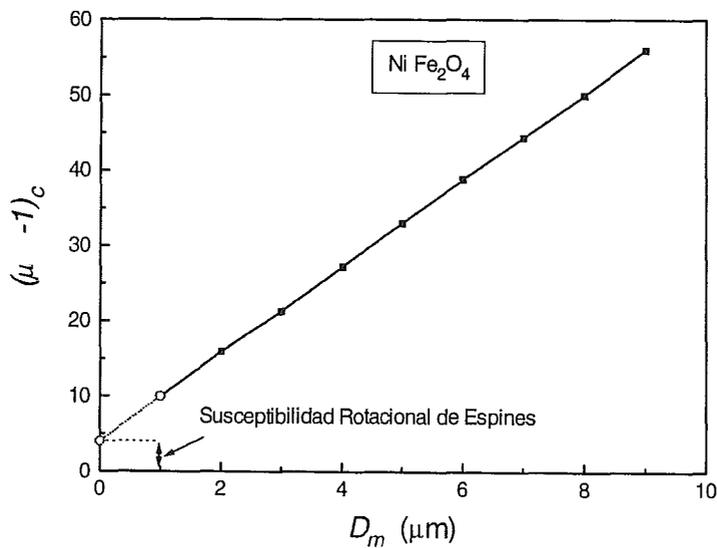


Fig. 2.4.- Variación de la susceptibilidad con el tamaño de grano.^[9]

Cuando el campo aplicado es mayor, este mismo modelo sugiere los siguientes mecanismos de magnetización:

a).- A un campo crítico H_{cr} la pared se desprende de su posición diametral produciendo un aumento en la susceptibilidad. La variación de H_{cr} presenta una relación inversa al diámetro del grano D_m , ya que el empuje magnético que actúa sobre la superficie de la pared es proporcional a D^2 , mientras que la fuerza con la cual la pared se fija al límite de grano, la cual actúa sólo sobre la circunferencia, es proporcional a D .

b).- Cuando el campo aumenta más allá del campo crítico, la pared de dominio se desplaza dentro del grano esférico, disminuyendo su superficie, hasta que se establece un nuevo estado de equilibrio entre las dos fuerzas que actúan sobre ella. Debe suponerse que el anclaje de la pared al límite de grano es un fenómeno continuo, de modo que para cada valor de $H > H_{cr}$ corresponde una posición bien definida de la pared dentro del grano. Véase la Figura 2.5.

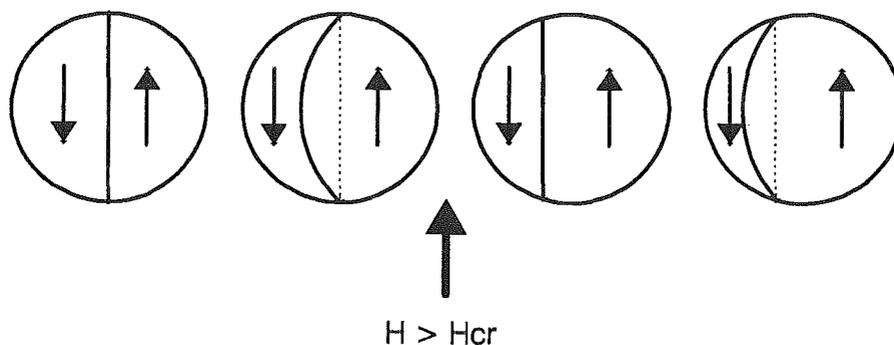


Fig. 2.5.- Representación del modelo de Globus a campos mayores que el crítico.¹⁹¹

El grado de magnetización M está afectado en la siguiente forma por los dos mecanismos de movimiento de la pared (curvatura o abombamiento y desplazamiento):

para $H < H_{cr}$:

Como: $(\mu-1) = aD$, donde a es constante, entonces $4\pi M = (\mu-1)H = aD_m H$ y, en consecuencia:

$$4\pi M / D_m H = a \quad (\text{Ec. 2.2})$$

es decir, el valor de la magnetización es independiente de las muestras para un valor dado del producto $D_m H$.

para $H > H_{cr}$:

La pared se mueve dentro del grano a una nueva posición con un diámetro $d < D_m$ definido por el equilibrio entre la fuerza magnética y la de anclaje o fijación, entonces $d = b/H$ donde b es una constante, por lo que:

$$d/D = d/D_m = b/(HD_m) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

da la variación del diámetro de la pared con respecto al diámetro de grano promedio. La relación d/D es constante para un valor dado de HD_m . En los granos esféricos, esto significa que la pared barre el mismo volumen relativo dV/V , indicando que el estado de magnetización es el mismo. Así para un valor dado de HD_m se obtiene una misma magnetización M independientemente de las muestras.

El modelo de Globus^[9] establece que la contribución a la permeabilidad inicial se debe principalmente al movimiento reversible de las paredes de dominio; permeabilidad que en función de la magnetización de saturación M_s está dada por:

$$(\mu-1)_c \cong M_s^2 \cdot (D_m / \gamma) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde D_m es el diámetro de grano promedio y γ es la energía de la pared por unidad de superficie. Se ha demostrado que en el caso de paredes abombadas la energía de la pared es equivalente a la constante de anisotropía magnetocristalina,^[10] es decir $\gamma \cong K_1$ y entonces:

$$(\mu-1)_c \cong M_s^2 \cdot (D_m / K_1) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

La frecuencia de dispersión es menor para las ferritas de mayor permeabilidad inicial. Esta frecuencia se desplaza a menores frecuencias con el aumento de la concentración de iones Zn^{2+} . Además, se observa que el carácter resonante (mostrado por el máximo en permeabilidad) disminuye con el aumento de iones Zn^{2+} . Esta variación sigue también la tendencia señalada por el modelo de Globus, mediante la relación del carácter de relajamiento siguiente:

$$(\mu_i - 1)^2 \cdot f_r \cong cte \quad (\text{Ec. 2.6})$$

donde: μ_i es la permeabilidad inicial estática (determinada a $H < H_{cr}$) y f_r es la frecuencia de relajamiento. De esta relación se sigue que la frecuencia de dispersión será menor para materiales de mayor permeabilidad. Esto se debe al hecho de que para materiales de menor permeabilidad, los campos desmagnetizantes que aparecen durante el movimiento de pared, provocan un aumento de la fuerza restauradora, aumentando de esta forma la frecuencia de relajamiento.

Es obvio que en un material policristalino real el desplazamiento de paredes va acompañado por fenómenos adicionales, tales como la variación del equilibrio de energía magnética (campos desmagnetizantes); sin embargo, en el caso de toroides estos campos desmagnetizantes son nulos^[11] y la magnetización calculada por este modelo corresponde al valor medido para un campo H dado. De igual forma, las variaciones relativas en función del diámetro promedio D_m concuerdan con las predicciones de dicho modelo.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R. M. Bozorth, "Ferromagnetism", *IEEE Press*, NJ, USA, 1993.
- 2.- D. M. Adams, "Inorganic Solids" John Wiley & Sons, 1974.
- 3.- A. Globus, R. Valenzuela, "Influence of the Deviation From Stoichiometry on the Magnetic Properties of Zn-Rich NiZn Ferrites", *IEEE Trans Mag-11*(5), 1975, pp1300-2.
- 4.- Néel L., *Ann. Physique* **12**(3), 1948, pp 137-198., citado en: R. M. Bozorth, "Ferromagnetism", *IEEE Press*, NJ, USA, 1993.
- 5.- A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, "Distance Between Magnetic Ions and Fundamental Properties in Ferrites" *J. de Physique. Coll. 1*, **C1-38**, 1977, C1-163.
- 6.- J. Smit and H.P.J. Wijn, "Ferrites", *Philips*, 1961, pp 158.
- 7.- A. Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- 8.- A. Globus, P. Duplex, M. Guyot, "Determination of Initial Magnetization Curve from Crystallites Size and Effective Anisotropy Field", *IEEE Trans. Mag-7*, 1971, pp 617-22.
- 9.- A. Globus, "Influence de la Structure Granulaire sur la Dispersion de la Perméabilité des Ferrites", Univ. Paris, Theses Paris, France 1963, citado en: R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics" Cambridge Univ. Press, 1994.
- 10.- M. A. Escobar, L. F. Magaña, R. Valenzuela, *J. Appl. Phys.* **53**, 1982, pp 2692.
- 11.- A. Globus, "Some Physical Considerations About the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms" *J. de Physique. Coll. 1*, **C1-38**, 1977, C1-163.

Capítulo 3.

ESPECTROSCOPIA DE INDUCTANCIAS.

La caracterización del comportamiento de los materiales en función de la frecuencia es de gran importancia en diversas aplicaciones y en la investigación de los procesos de polarización y magnetización en los materiales eléctricos y magnéticos, respectivamente. La espectroscopía de inductancias (y/o impedancias) constituye una técnica muy valiosa en la caracterización de materiales, ya que permite identificar los diferentes componentes o mecanismos de polarización y magnetización tomando en consideración las diferentes constantes de tiempo que presenten. La respuesta de la mayoría de los componentes, por ejemplo, granos y límites de grano en materiales policristalinos, toma la forma de relajamientos eléctricos y magnéticos que pueden modelarse mediante circuitos eléctricos simples.

A bajas frecuencias, todos los mecanismos de polarización/magnetización contribuyen a la respuesta global del material, pero a medida que la frecuencia aumenta, sólo los procesos capaces de responder al campo excitante (procesos de constante de tiempo menor) permanecen activos.

El análisis de los resultados se hace mediante los formalismos de la impedancia compleja que conduce a una imagen clara del comportamiento del material en función de la frecuencia. El carácter de las dispersiones o forma en la cual los mecanismos de polarización o magnetización se vuelven incapaces de responder al campo excitante, se pueden identificar fácilmente como casos de relajamiento o resonancia. Cuando los

experimentos se realizan en función de la temperatura se puede obtener también la gráfica de Arrhenius (logaritmo de la conductividad en función del recíproco de la temperatura), a partir de la cual se evalúa la energía de activación de cada uno de estos mecanismos.

Los circuitos equivalentes que se proponen representan el comportamiento del material, y cada elemento de dichos circuitos se asocia con los parámetros físicos reales del material, tales como la resistencia del límite de grano, la conductividad iónica, la permeabilidad rotacional, etc.^[1,2].

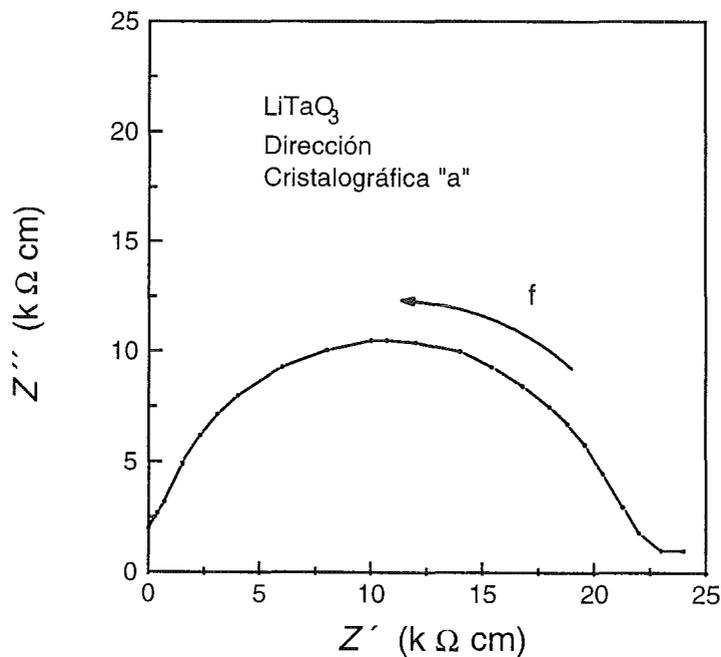


Fig. 3.1.- Impedancia compleja para un monocristal de LiTaO_3 .^[2]

A manera de ejemplo sobre propiedades eléctricas, las gráficas de impedancia compleja obtenidas a lo largo de las direcciones cristalográficas "a" y "c" de un

monocristal de LiTaO_3 se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. Este comportamiento diferente para diferentes direcciones indica la anisotropía que presenta este material.

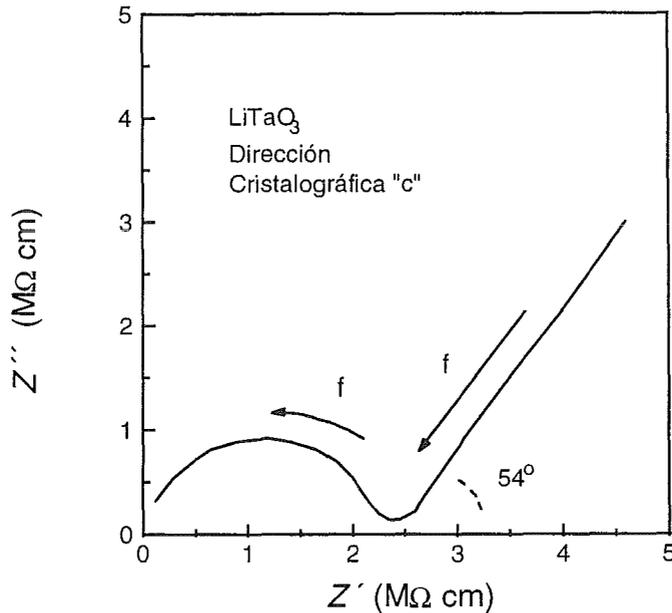


Fig. 3.2.- Impedancia compleja para un monocristal de LiTaO_3 .^[2]

La impedancia compleja generalmente se expresa como $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + j\mathbf{Z}''$ donde \mathbf{Z}' es la componente real (en fase) y \mathbf{Z}'' la componente imaginaria (fuera de fase) de la impedancia total y j es $\sqrt{-1}$. Un circuito simple **RC** en paralelo da origen a un semicírculo en el plano de impedancia compleja como se muestra en la Figura 3.1. **C** es la capacitancia del cristal en la dirección cristalográfica "a" y **R** es la resistencia al flujo electrónico en la misma dirección. La gráfica de impedancia compleja en la dirección "c" muestra un comportamiento diferente. Además del semicírculo que representa la resistencia y la capacitancia en paralelo del cristal, aparece una línea en la zona de bajas frecuencias (Figura 3.2). Esta línea es característica de una capacitancia en serie, cuando un mecanismo de bloqueo evita el flujo de cargas. Este fenómeno se observa

normalmente en el caso de cargas iónicas que no se difunden a través de los electrodos. Es decir, el material presenta conductividad iónica sólo en la dirección “c”, mientras que la conductividad en la dirección “a” tiene carácter netamente electrónico.^[2]

En los materiales policristalinos, particularmente en el caso de los cerámicos, la espectroscopía de impedancias permite la resolución de las contribuciones de los granos y límites de grano. Cuando estos últimos son más resistivos que los granos, el circuito equivalente que los describe consta de dos circuitos en serie, formados por elementos **RC** en paralelo, uno para la resistencia y capacitancia de los granos y el otro para los límites de grano. En el plano complejo este circuito genera dos semicírculos, el más grande de ellos, que aparece a bajas frecuencias, corresponde a los límites de grano. El valor de las resistencias respectivas son simplemente el diámetro del semicírculo en cada caso, y las capacitancias se obtienen considerando el hecho de que en el valor máximo (radio) de cada semicírculo, se cumple la relación:^[3,4]

$$\omega_{\text{máx}} R C = 2\pi f R C = 1 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

En el caso de los materiales ferro y ferrimagnéticos, se logra un mayor entendimiento de los fenómenos al evaluar la permeabilidad compleja en lugar de la impedancia compleja, las cuales están relacionadas por:

$$\mu^* = \mu' + j\mu'' = (k/\omega) Z^* \quad (\text{Ec. 3.2})$$

siendo μ' y μ'' las permeabilidades real e imaginaria respectivamente, k es un factor geométrico y ω la frecuencia angular, equivalente a $2\pi f$. En la Figura 3.3 se muestra la permeabilidad como función de la frecuencia para un material amorfo (VITROVAC 6025) a diferentes campos aplicados (H). Es claro, como se mencionó, que las diferentes contribuciones desaparecen a medida que aumenta la frecuencia. En dicha figura se puede observar que a bajas frecuencias y campos mayores de ~ 4 mOe la permeabilidad

es función del campo aplicado y disminuye rápidamente al aumentar la frecuencia. Pero para campos menores de ~ 4 mOe la permeabilidad es independiente del campo. De igual manera, para frecuencias mayores de ~ 10 kHz, la permeabilidad es independiente del campo aplicado y finalmente, aún a 10 MHz permanece cierto valor de permeabilidad debida a la rotación de espines μ_{rot} .^[5,6]

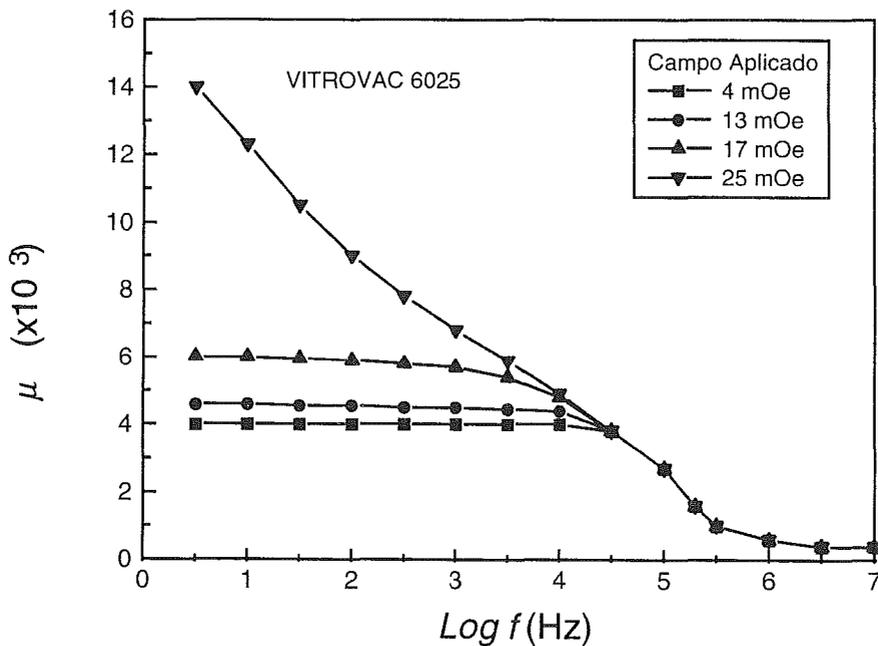


Fig. 3.3.- Permeabilidad en función de la frecuencia a diferentes campos aplicados.^[5,6]

La explicación de estos resultados se dá en base a la estructura magnética y los mecanismos de magnetización que se han descrito. En el caso de los materiales suaves se forma una estructura de dominios para eliminar las contribuciones magnetoestáticas. Como se ha mencionado, el cambio en el estado de magnetización de un material por la

acción de un campo ocurre de acuerdo con tres mecanismos básicos: la rotación individual de espines dentro de cada dominio, el movimiento reversible de las paredes de dominio y el desplazamiento irreversible de paredes. Mecanismos que presentan diferentes constantes de tiempo.

La rotación de espines debida al acoplamiento espin-orbital, es la de menor constante de tiempo, y se espera que aún a altas frecuencias este mecanismo permanezca activo, como lo confirman los resultados de resonancia ferromagnética. Los arqueos reversibles de las paredes de dominio involucran los movimientos de las paredes ancladas, en un volumen pequeño. Los desplazamientos irreversibles de las paredes de dominio constituyen el mecanismo más complejo, ya que involucran abombamiento, desanclaje, desplazamiento, anclaje y allanamiento de la pared, cuatro tiempos por periodo de campo. En consecuencia, este último mecanismo es el más lento (de mayor constante de tiempo), seguido por el movimiento reversible de paredes.

Las dispersiones observadas pueden entonces asociarse con los desplazamientos irreversibles de paredes (histéresis), el abombamiento reversible y la rotación de espines, de las bajas a las alta frecuencias respectivamente. Estos resultados coinciden con el hecho de que el movimiento reversible de paredes y la rotación de espines son independientes del campo aplicado para campos menores que el campo crítico H_{cr} , mientras que la magnetización producida por mecanismos de histéresis es mayor y función del campo aplicado.^[5]

Para campos menores que el crítico, donde sólo operan los movimientos reversibles de pared y la rotación de espines, la gráfica de permeabilidad compleja muestra un semicírculo y una línea vertical. Cuando el campo aumenta por arriba del crítico se produce un cambio en la pendiente de dicha línea y un desplazamiento hacia valores mayores de permeabilidad real. Esto se muestra en la Figura 3.4 donde se

presentan los resultados a diferentes campos aplicados para el material amorfo de la Figura 3.3.

Cuando el campo es menor que el campo crítico, el circuito equivalente que modela el comportamiento observado es simplemente un arreglo **RL** en paralelo para el movimiento reversible de pared, en serie con una inductancia **L** que representa la magnetización debida a la rotación de espines. Una resistencia pequeña en serie modela la resistencia del alambre del embobinado de la muestra. Los mecanismos de histéresis, que implican desplazamiento de paredes, son los más difíciles de modelar. El elemento de impedancia que parece satisfacer una representación conveniente de este fenómeno es una impedancia de Warburg,^[1,2] $Z\omega = A\omega(1 + j)$ donde **A** es función del voltaje aplicado.

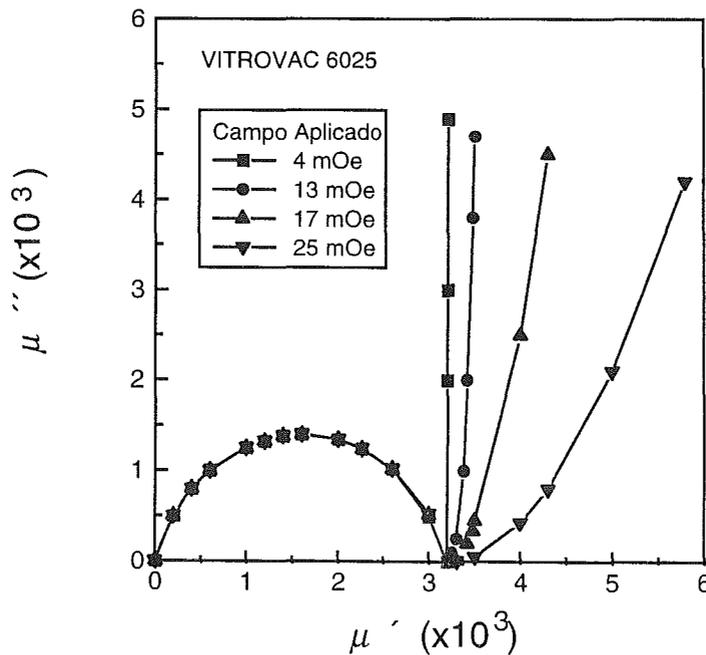


Fig. 3.4.- Plano complejo de la permeabilidad para diferentes campos aplicados.^[2]

Finalmente, el asociar los elementos del circuito equivalente con los parámetros físicos de la muestra es casi automático para las inductancias. La magnetización producida por la rotación de espines, el movimiento reversible y el desplazamiento de pared, corresponden a las inductancias en serie, en paralelo y de Warburg, respectivamente. Los elementos resistivos están asociados a las pérdidas de cada proceso y son más difíciles de asociar explícitamente a los parámetros reales del material.

La resistencia equivalente al abombamiento de paredes se ha asociado al coeficiente de amortiguamiento viscoso (β) y a la masa efectiva de la pared (m) en la ecuación de movimiento de paredes. Los elementos resistivos en la impedancia de Warburg, que representan los mecanismos de histéresis, no han sido todavía relacionados a los fenómenos de disipación.

El movimiento de las paredes de dominio en materiales ferromagnéticos suaves, normalmente se describe por la ecuación de movimiento, la cual es equivalente a la ecuación que representa un oscilador armónico forzado amortiguado. Esta ecuación es la siguiente:^[7, 8]

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x = 2 M_s H(t) \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde:

m = masa efectiva de la pared de dominio,

β = coeficiente de amortiguamiento,

α = fuerza restauradora,

M_s = magnetización de saturación,

$H(t)$ = campo aplicado en función del tiempo,

x = desplazamiento de pared, y

t = tiempo.

El campo de propagación, H_p (o campo mínimo H_{cr} para que exista desplazamiento de paredes) se obtiene mediante una aproximación del movimiento de paredes a velocidad constante por la acción de un campo. Bajo estas condiciones, la aceleración (d^2x / dt^2) y la fuerza restauradora α desaparecen, quedando la ecuación como:

$$v = 2 M_s H / \beta = C H \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde $C = 2M_s/\beta$, es la movilidad de la pared. Experimentalmente, estas condiciones muestran la existencia de un campo mínimo de propagación, H_p , abajo del cual no hay desplazamiento de paredes. Entonces, la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$v = C (H - H_p), \quad (\text{para } H > H_p) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Se ha demostrado que la ecuación de movimiento (Ec. 3.3), puede también describir la dinámica de las paredes de dominio ancladas, si se considera que el término de desplazamiento x representa el grado de abombamiento de la pared.^[7]

Según Landau y Lifshitz^[6] la energía de la pared de dominio γ está relacionada con la constante de anisotropía K_1 en la forma de:

$$\gamma \sim (K_1)^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

sin embargo, para el caso de los fenómenos reversibles o de abombamiento de paredes se ha encontrado^[9] que:

$$\gamma \sim K_1 \quad (\text{Ec. 3.7})$$

y que la frecuencia de relajamiento f_r se relaciona con la fuerza restauradora α y con el coeficiente de amortiguamiento viscoso β ^[7] de la forma:

$$\omega = 2\pi f_r = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{L} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

además, la inductancia L está relacionada con la fuerza restauradora α y la resistencia R con el coeficiente de amortiguamiento viscoso β de la forma siguiente:

$$L = cte \left[\frac{M_s^2}{D_m} \right] \frac{1}{\alpha} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

$$R = cte \left[\frac{M_s^2}{D_m} \right] \frac{1}{\beta} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

Además el término de la fuerza restauradora α está relacionado con la energía de la pared γ como:^[7]

$$\alpha = cte \left(\frac{\gamma}{D_m^2} \right) \quad (\text{Ec. 3.11})$$

Como además la permeabilidad está directamente relacionada con la inductancia a través de un factor geométrico, podemos deducir la expresión de Globus (Ec. 2.4) para la permeabilidad, usando las ecuaciones Ec. 3.9 y Ec. 3.11.

$$(\mu - 1) = cte(L) \quad (\text{Ec. 3.12})$$

$$(\mu - 1) = cte \left[\frac{M_s^2}{\gamma} \right] D_m \quad (\text{Ec. 3.13})$$

REFERENCIAS.

- 1.- J. T. S. Irvine, A. R. West, E. Amano, A. Huanosta, R. Valenzuela, "Characterisation of Magnetic Materials by Impedance Spectroscopy", *Sol. State Ionics* **40** (41), 1990, pp 220-3.
- 2.- R. Valenzuela, "Inductance Spectroscopy", *Advanced Topics in Mat. Sci. and Eng.*, Ed. Morán-López, Sánchez; Plenum Press, NY. 1993.
- 3.- J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", J. Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 4.- "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", *EG&G PARC* Application Note AC-1, 1989.
- 5.- A. Globus, "Some Physical Considerations About the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms" *J. de Phys.*, **C1-38**, 1977, pp C1-163.
- 6.- R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics" Cambridge Univ. Press, 1994.
- 7.- G. Aguilar-Sahagún, P. Quintana, E. Amano, J.T.S. Irvine and R. Valenzuela, "Equation of Motion of Domain Walls and Equivalent Circuits in Soft Ferromagnetic Materials", *J. of Appl. Phys.*, **75** (10), 1994, pp 7000-7002.
- 8.- M. Guyot and V. Cagan, "Temperature Dependence of the Domain Wall Mobility in YIG, Deduced from de Frequency Spectra of the Initial Susceptibility of Polycrystals", *JMMM-27*, 1982, pp-202-208.
- 9.- M. A. Escobar, L. F. Magaña and R. Valenzuela, *J. Appl. Phys.* **53**, 1982, pp 2692.

Capítulo 4.

TECNICA EXPERIMENTAL.

El desarrollo de la parte experimental ha comprendido de manera general los siguientes puntos:

- 1.- Preparación de Muestras
- 2.- Evaluación Físicoquímica
- 3.- Caracterización por Espectroscopía de Inductancias.
- 4.- Establecimiento de Circuitos Eléctricos Equivalentes.

4. 1.- Preparación de Muestras.

Para realizar este estudio se seleccionaron tres composiciones de ferrita mixta de níquel-cinc (Ni-Zn) que tienen gran aplicación comercial, es decir, con estequiometría del tipo $Ni_x Zn_{1-x} Fe_2 O_4$ para $x = 0.3, 0.35$ y 0.4 .^[1,2] La preparación de estas ferritas se llevó a cabo mediante el método cerámico tradicional,^[3,4,5] también conocido como técnica de metalurgia de polvos. En todas las composiciones preparadas se empleó un exceso de 1% de la mezcla de cationes Ni-Zn para mejorar la homogeneidad del material.^[6]

Los efectos de las impurezas de la materia prima sobre las propiedades mecánicas pueden ser importantes, pero el efecto que éstas tienen sobre las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas son de extrema importancia.^[4] En el caso especial de los materiales magnéticos deben evitarse las impurezas alcalinas. En consecuencia, la materia prima empleada en la preparación de estos materiales fue

grado reactivo (J.T. Baker) con la siguiente pureza: NiO, 99 %; ZnO, 99.6 % y Fe₂O₃, 99.6 %.

El proceso de fabricación cerámica básicamente consiste de las siguientes etapas:^[4,7,8] a). Mezclado y/o molienda de la materia prima, b). Calcinación, c). Plastificación, d). Molienda, e). Moldeado y f). Sinterización. Cada uno de estos procesos fisicoquímicos involucra a su vez una gran cantidad de variables, que hacen del proceso cerámico una tarea difícil, en la que normalmente la optimización de algunas propiedades se hace a expensas de otras;^[9,10] por lo que es necesario tener un buen control de proceso para lograr resultados consistentes y reproducibles. En la preparación de las muestras para realizar este estudio, fue necesario procesar varios lotes de una misma composición hasta lograr resultados consistentes. El proceso se esquematiza en la Figura 4.1 y se describe a continuación.

4.1.1.- Mezclado y/o Molienda de la Materia Prima.

La distribución y/o tamaño de partícula promedio requerido en el material, no siempre se logra por simple tamizado o clasificación. Normalmente se requiere una etapa de molienda, que comúnmente se realiza en un molino de bolas. La velocidad o efectividad de la molienda depende del tamaño, densidad y dureza relativa del material a moler (carga) respecto de los medios de molienda.^[8,11] La molienda puede hacerse en seco o en húmedo. Como consecuencia de la mayor fluidez del material, la molienda en húmedo resulta más eficaz.

Además de lograr la distribución del tamaño de partícula requerida, la molienda produce también un polvo muy reactivo que fácilmente se densifica en las etapas posteriores del proceso.



Fig. 4.1.- Diagrama del proceso típico de fabricación cerámica.^[4]

La molienda se realizó en húmedo en un molino de bolas vibratorio marca Sweco mod. M18/5. Se procesaron cargas de 200 gr. de materia prima en la composición estequiométrica, en forma de suspensiones al 50 % de sólidos en alcohol etílico. El tiempo de molienda típico para lograr tamaños de partícula promedio de 1 micra fue de 8 hr. Los medios de molienda empleados fueron esferas de acero inoxidable de ½ pulgada de diámetro.

4.1.2.- Calcificación.

La calcificación es ampliamente usada en la elaboración de precursores cerámicos. Consiste en un tratamiento térmico a alta temperatura, que se establece

específicamente para cada material y que en la mayoría de los casos se emplea para descomponer los carbonatos o hidratos en los óxidos correspondientes. Permite también lograr la fase cristalina y el tamaño de partícula necesarios.^[4] En nuestro caso en particular, esta etapa no fue necesaria como consecuencia de emplear directamente los óxidos metálicos de Ni, Zn y Fe como materia prima.

4.1.3.- *Plastificación.*

El empleo de aditivos plastificantes o aglutinantes facilita el manejo de las piezas prensadas previo a la sinterización. La mezcla estequiométrica de la materia prima se plastificó con 2-2.5 % en peso de alcohol polivinílico (PVA), empleando una solución acuosa al 5% de PVA. La suspensión así formada se llevó a sequedad total con agitación constante, para evitar la formación de una película plástica en la superficie.

4.1.4.- *Molienda.*

El material plastificado se molió nuevamente hasta obtener un tamaño de partícula de 1 micra bajo condiciones similares a las de la molienda previa, con la excepción de que ahora es una molienda en seco. Con el propósito de eliminar posibles aglomerados de partículas, este material se tamizó por malla 300 antes de compactarlo.

4.1.5.- *Moldeado o Prensado.*

El material obtenido en la etapa previa se compactó en forma toroidal (anular) de acuerdo con las siguientes dimensiones:

Diámetro exterior = 3.7 cm

Diámetro interior = 2.3 cm

Altura = 0.5-0.7 cm

empleando una presión de aproximadamente 1.1 ton/cm^2 mantenida durante 3 minutos.

En la mayoría de los casos esta etapa de consolidación tiene como objetivo lograr el máximo empaquetamiento de partículas y la mayor homogeneidad, de tal manera que durante el sinterizado la contracción y porosidad retenida sea mínima.^[4,5,12]

4.1.6.- Sinterización.

La densificación o sinterización de las piezas prensadas se realizó en un horno tubular Lindberg programable con tres zonas de calentamiento independientes, de acuerdo con el ciclo de sinterizado mostrado en la Figura 4.2.

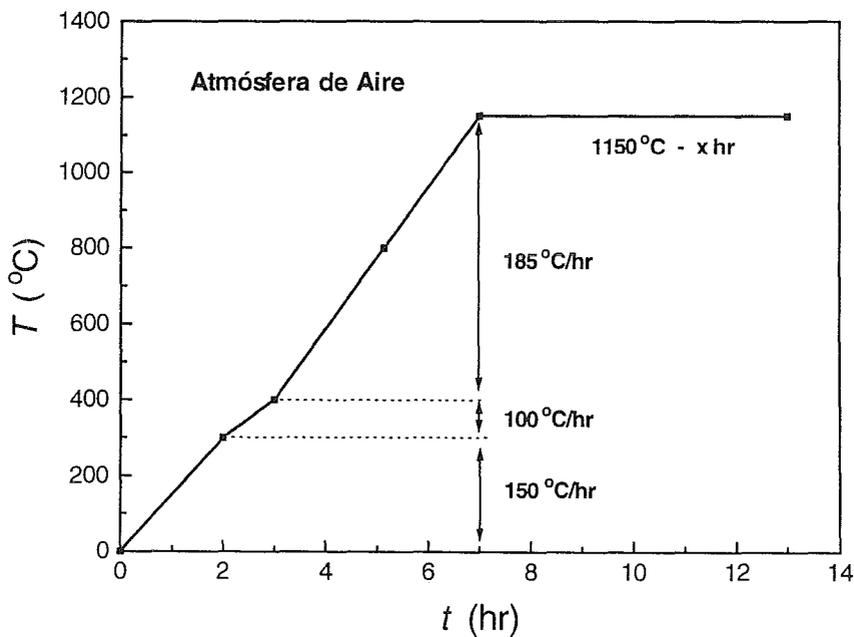


Fig. 4.2.- Ciclo de sinterización empleado.

La temperatura de tratamiento fue de 1150°C , con tiempos de tratamiento (tiempo de residencia a la temperatura máxima) de 6, 12, 24, 40, 48 y 96 hrs. Durante la

etapa de calentamiento, se puso especial cuidado en la región de evaporación del plastificante (300-400 °C) para evitar que las piezas se dañaran como consecuencia de su evaporación brusca.^[4,13] Esto se evitó empleando menores velocidades de calentamiento en esa región.

El objetivo de emplear diferentes tiempos de sinterización es obtener una amplia gama de tamaños de grano en las piezas terminadas.

4.2.- Evaluación Fisicoquímica.

La caracterización fisicoquímica de las muestras, comprendió las siguientes evaluaciones: distribución de tamaño y tamaño promedio de partícula en la materia prima y en el polvo previo al prensado, densidad de las piezas prensadas antes y después del sinterizado, pérdida de masa y variación dimensional de los toroides por sinterizado, tamaño de grano en las piezas sinterizadas, temperatura de Curie, composición por difracción de rayos X y microanálisis puntual.

4.2.1.- Tamaño Promedio y Distribución de Tamaño de Partícula.

La evaluación de tamaño de partícula se realizó tanto en la materia prima como en el polvo semiprosado (previo a la etapa de prensado o consolidación). Esta evaluación se llevó a cabo mediante un analizador de tamaño de partícula marca Fisher mod. 95 (conocido comúnmente como F.S.S.S., Fisher Sub-Sieve Sizer). Su principio de operación se fundamenta en la mayor o menor facilidad con que pasa un flujo de aire a través de una cama de material empaquetado, como consecuencia del tamaño de partícula que presente. El material en polvo a evaluar es empaquetado en un tubo portamuestras normalizado. El volumen que ocupa la muestra está en relación directa con su porosidad, ya que la cantidad de muestra que se emplea es igual a su densidad

teórica. Se hace pasar entonces un flujo de aire a través de la muestra empaquetada, el cual afecta en mayor o menor medida el nivel de un manómetro que directamente señala sobre una carta gráfica el tamaño promedio de la partícula.

La evaluación de la distribución del tamaño de partícula, se realizó mediante un analizador de partículas Sedigraph Modelo 5000D, basado en la ley de Stokes para la sedimentación de partículas en una suspensión. Dicha ley se establece como:

$$D = \frac{18\nu v 10^8}{(\rho_s - \rho_f)g} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde:

D = diámetro de una esfera equivalente (micras)

ν = viscosidad del medio (poises)

v = velocidad de sedimentación (cm/seg)

ρ_s = densidad de la partícula sólida (gr/cm³)

ρ_f = densidad del fluido (gr/cm³).

La muestra, dispersa en un fluido de viscosidad conocida, se coloca en la trayectoria de un haz de rayos X, de manera que parte de esta radiación es absorbida por las partículas en suspensión. De esta manera existe una diferencia entre la radiación emitida y la detectada después de atravesar la muestra. Esta diferencia se reduce a medida que ocurre la sedimentación de las partículas.

4.2.2.- Densidad.

La densidad de las muestras moldeadas, antes y después del sinterizado, se estableció mediante la relación masa/volumen.

4.2.3.- Pérdida de Masa por Sinterizado

El porcentaje de masa perdida por sinterizado se estableció por la diferencia de peso de las muestras “verdes” o “crudas” y las sinterizadas.

4.2.4.- Variación Dimensional por Sinterizado.

El nivel de contracción volumétrica, también se estableció dimensionando las muestras antes y después de sinterizadas.

4.2.5.- Tamaño de Grano

En la realización de esta evaluación se empleó un microscopio de barrido (microsonda) Zeiss Modelo DSM-960. Las muestras se limpiaron con alcohol etílico en un baño de ultrasonido para eliminar impurezas y/o grasa que pudieran haber adquirido durante su manejo. Se tomaron micrografías en diferentes zonas de la muestra, en las cuales se midieron directamente alrededor de 80-100 granos para establecer la distribución y el tamaño promedio de grano.

4.2.6.- Temperatura de Curie.

Para evaluar la temperatura de Curie de las muestras sinterizadas, se empleó el dispositivo mostrado en la Figura 4.3.^[14] La muestra debe ser embobinada con alambre magneto de cobre en forma de transformador, es decir, con dos embobinados, uno primario y uno secundario con 10 y 5 espiras respectivamente.

Mediante un generador de funciones (HP 3312A) se alimenta al embobinado primario de la muestra una corriente de 0.1 mA a una frecuencia de 10 kHz. Como consecuencia de la naturaleza magnética de la muestra, se induce en el embobinado

secundario un voltaje que después de pasar por un convertidor logarítmico (Philips PM-5161) se registra en el eje Y de un graficador XY (HP 7045B). La temperatura de la muestra se registra mediante un termopar, cuya señal se alimenta al eje X del mismo graficador.

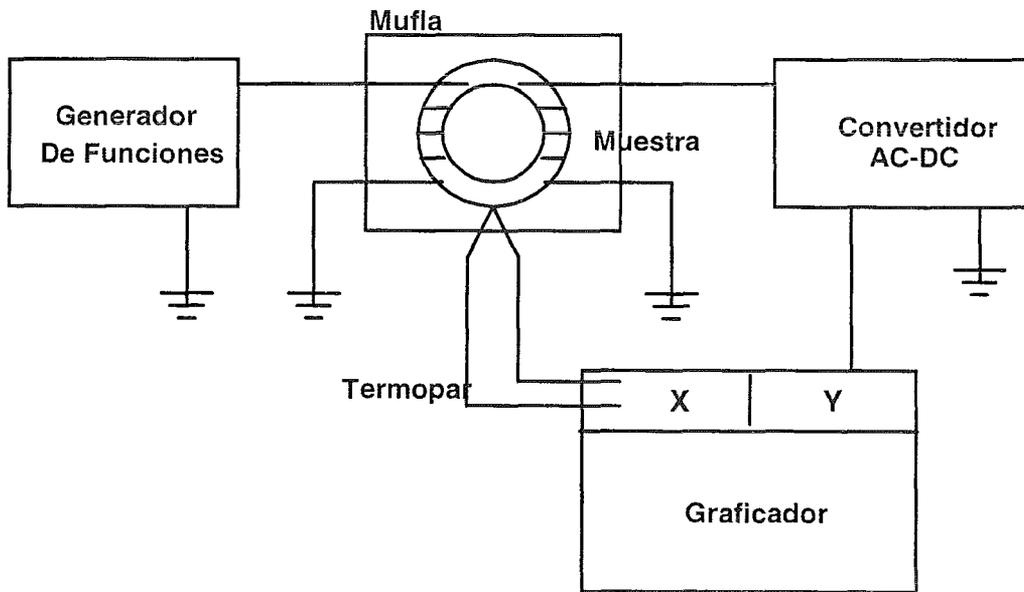


Fig. 4.3.- Diagrama del equipo para evaluar temperatura de Curie.^[14]

Como el voltaje en el secundario (V_s) está directamente relacionado con la permeabilidad (μ) del material,^[14] mediante la relación:

$$V_s = K \mu \quad ; \quad K = cte. \quad (\text{Ec. 4.2})$$

se obtiene entonces la variación de la permeabilidad (μ) en función de la temperatura. Como a la temperatura de Curie la inducción o permeabilidad cae bruscamente desde su valor máximo hasta casi cero, entonces es posible establecer dicha temperatura por

esta técnica. La mayor o menor pendiente de esta caída es indicativo también de la homogeneidad de la muestra.^[6,7]

4.2.7.- Composición por Difracción de Rayos X.

En la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X, se empleó un difractómetro Siemens D-5000. Esta determinación se realizó en el intervalo de 15-80 grados de ángulo de difracción en las muestras sinterizadas. Las muestras deben estar limpias y ofrecer una superficie plana al haz de rayos X. Los resultados se interpretaron comparándolos con los reportados en las tablas de datos cristalográficos del J.C.P.D.S. para la ferrita de Ni-Zn.

4.2.8.- Microanálisis Puntual.

Usando un accesorio Kevex Delta-4 a 25 keV para microanálisis en el microscopio de barrido DSM-960, se realizaron análisis composicionales punto a punto tanto en los granos como en los límites de grano de las muestras sinterizadas. Los resultados, expresados en porcentajes atómicos se transformaron a la relación estequiométrica correspondiente,^[14] del tipo $(Ni_x Zn_y)_z Fe_2O_4$, mediante el siguiente procedimiento, ejemplificado para una muestra de composición $(Ni_{0.3} Zn_{0.7})_{1.01} Fe_2O_4$:

Tabla 4.1
Resultados Experimentales

Elemento	% Atómico	Proporción Atómica (<i>p</i>)
Fe	62.22	5.7558
Ni	10.81	1
Zn	24.28	2.246

De los datos experimentales, expresados en porcentajes atómicos, se estableció la proporción atómica entre los diferentes elementos, como se muestra en la Tabla 4.1

Como la suma de x e y (suma de cationes Ni y Zn) debe ser uno, entonces:

$$x = 1 / (1+2.246) = 1 / 3.246 = 0.308$$

$$y = 2.246 / (1+2.246) = 2.246 / 3.246 = 0.692$$

La proporción de átomos de Fe respecto a la suma de cationes Ni y Zn debe ser 2:1, por lo que el valor de z , que es el exceso de cationes de Ni y Zn, está dada por:

$$z = 3.246 / \frac{1}{2} (5.7558) = 1.128$$

A partir de estos datos de x , y y z , se establece la composición como: $(\text{Ni}_{0.308} \text{Zn}_{0.692})_{1.128} \text{Fe}_2\text{O}_4$. Para efectos del cálculo, se consideró que el oxígeno se encontraba presente en la cantidad estequiométrica.

Es decir, a partir de los datos experimentales y tomando en cuenta la proporción atómica (p) de cada elemento, aplicamos las siguientes relaciones, para el cálculo de los subíndices x , y y z :

$$x = \frac{p\text{Ni}}{p\text{Ni} + p\text{Zn}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

$$y = \frac{p\text{Zn}}{p\text{Ni} + p\text{Zn}} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$z = \frac{2(p\text{Ni} + p\text{Zn})}{p\text{Fe}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

4.3.- Caracterización por Espectroscopía de Inductancias.

Las muestras toroidales, embobinadas con un embobinado de baja inducción se conectaron a las terminales de medición de un analizador de impedancias HP4192, controlado por una computadora personal. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente a 94 diferentes frecuencias discretas en el intervalo de 5 Hz a 13 MHz, registrándose para cada una de ellas los valores de la inducción real e imaginaria de las muestras.

Estas mediciones también se efectuaron a diferentes temperaturas desde $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arriba de la temperatura de Curie (T_C) de cada diferente composición, en intervalos de $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para realizar las mediciones por abajo de la temperatura ambiente se empleó un baño de nitrógeno líquido, mientras que para las mediciones a temperaturas por arriba de la ambiente, se empleó un horno de lámpara.

Para obtener la respuesta de la muestra propiamente dicha, se eliminó el efecto del embobinado de la señal global de la muestra. Esto se logró mediante dos técnicas diferentes con idénticos resultados: 1).- Evaluando un toroide de acrílico de las mismas dimensiones que la muestra y embobinado con un número también idéntico de espiras, 2).- Evaluando la muestra a una temperatura por arriba de la temperatura de Curie, es decir, en condiciones paramagnéticas. Entonces, de la señal global (muestra + embobinado) se restó punto a punto para cada frecuencia, la señal obtenida en el acrílico o en la muestra evaluada a $T > T_C$.

A partir de los resultados normalizados (una vez eliminado el efecto del embobinado), se estableció el comportamiento de la inductancia real e imaginaria en función de la frecuencia y de la inductancia en el plano complejo (parte real contra parte imaginaria) para cada diferente temperatura en el intervalo señalado.^[16]

También se estableció el comportamiento de la inductancia real vs. frecuencia para las diferentes granulometrías obtenidas durante la sinterización. De este comportamiento se derivó también la variación de la permeabilidad inicial (permeabilidad a la frecuencia de 1 KHz) respecto al tamaño de grano y respecto a la temperatura.

La permeabilidad (μ) se calculó a partir de la inductancia (L) mediante la siguiente relación, para el caso de toroides: ^[17,18]

$$\mu = \frac{L \times 10^3}{2N^2 h L n (\phi_e / \phi_i)} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

donde:

L = inductancia en microhenries

N = número de espiras del embobinado

h = espesor o altura de la muestra en cm

ϕ_e = diámetro exterior del toroide en cm

ϕ_i = diámetro interior del toroide en cm.

De la gráfica de permeabilidad imaginaria (o inductancia imaginaria) en función de la frecuencia, se obtuvo la frecuencia de relajamiento para cada composición y cada temperatura para las dos granulometrías extremas (la de mayor y menor tamaño de grano de cada composición). La frecuencia de relajamiento corresponde al máximo de esta curva una vez eliminado el efecto del embobinado. ^[16,19]

Finalmente, la frecuencia de relajamiento se relacionó con algunas de las propiedades intrínsecas del material reportadas en la literatura, como son la anisotropía magnetocristalina y la magnetización de saturación.

4.4.- Establecimiento del Circuito Eléctrico Equivalente.

El análisis e interpretación de la información obtenida en la caracterización de las muestras mediante espectroscopía de inductancias permitió el establecimiento del circuito eléctrico que simula el comportamiento de las muestras.

Como sería de esperar, el hecho de poder eliminar punto a punto para cada frecuencia el efecto del embobinado de la señal propia de la muestra es indicativo de un circuito que simula la respuesta de la muestra, en serie con otro que simula el embobinado. Es decir un circuito del tipo mostrado en la Figura 4.4.^[16,19,20]

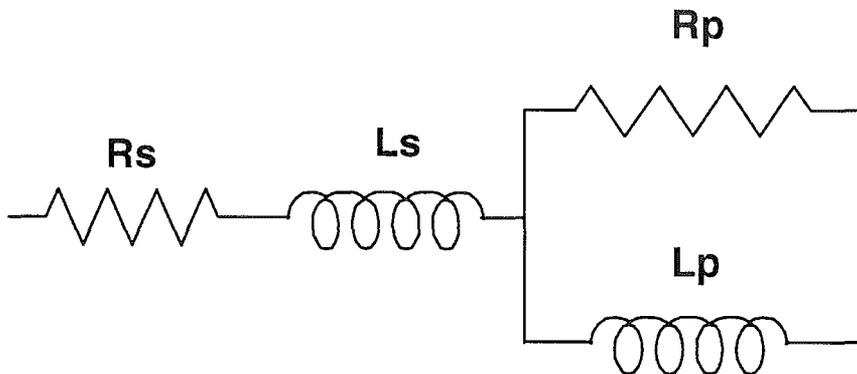


Fig. 4.4.- Circuito eléctrico propuesto.

Donde R_s y L_s son la resistencia e inductancia del embobinado, mientras que R_p y L_p son la resistencia e inductancia propias de la muestra. En este circuito, la inductancia real (L') e imaginaria (L'') están dadas como:

$$L' = L_s + \frac{R_p^2 L_p}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

$$L'' = \frac{R_s}{\omega} + \frac{\omega R_p L_p^2}{R_p^2 + (\omega L_p)^2} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Para la validación de este circuito, se midió directamente la resistencia del embobinado R_s empleado en la evaluación de cada una de las diferentes muestras. El valor de L_s se tomó directamente del valor de la inducción obtenido en la evaluación del acrílico embobinado y/o de la muestra evaluada a $T > T_C$. Por otra parte, el valor de L_p se determinó de la inductancia normalizada (sin el efecto del embobinado) de la muestra para cada diferente temperatura; mientras que el valor de R_p se calculó mediante la relación.^[16,19]

$$R_p = 2 \pi f L_p \quad (\text{Ec. 4.9})$$

es decir, se estableció un par de valores de L_p y R_p para cada diferente temperatura.

Con estos datos, L_s , R_p , R_s , y L_p y empleando un programa^[21] para calcular la inductancia real e imaginaria para el intervalo de frecuencias de 5Hz a 13 MHz mediante las Ecs. 4.7 y 4.8 se estableció el comportamiento simulado de las muestras para cada diferente temperatura.

A partir de estos datos calculados, se estableció nuevamente en forma comparativa el comportamiento de la muestra.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R. Boll, *ed.* "Soft Magnetic Materials", VAC Handbook, Heyden & Son Ltd, 1977.
- 2.- "Ferrites and Accessories", Siemens Matsushita Components, Catalog 1994.
- 3.- R. Ramesh, G. Thomas, "Interrelationships Between Structure and Property in Magnetic Materials", *Mat. Sci. and Eng.* **B3**, 1989, pp 435.
- 4.- D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering", **Part. II** 'Processing of Ceramics', Marcel Dekker, Inc. 1982.
- 5.- F.Y. Wang, "Treatise on Materials Science and Technology", **Vol. 9** 'Ceramic Fabrication Processes', Academic Press, Inc. 1976.
- 6.- A. Globus, R. Valenzuela, "Influence of the Deviation from Stoichiometry on the Magnetic Properties of Zn Rich Ni-Zn Ferrites", *IEEE MAG-11*(5), 1975, pp 1300.
- 7.- J. M. Yellup and B.A. Parker, "The Determination of Compositions in Non-Homogeneous Ferromagnetic Materials by Curie Temperature Measurement", *J. Phys. Sta. Sol. A*, Vol. **55**, 1979, pp 137-145.
- 8.- A. Rae and R. Steiger, "Green Ceramics Manufacturing", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **73**(7), 1994, pp 58-59.
- 9.- A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Electroceramics, Materials, Properties and Applications", Chapman & Hall, 1992.
- 10.- M. Zenger, M. Bogs, R. Lucke and G. Schulz, "High-Quality Ferrite Production", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **74**(3), 1995, pp 77-81.
- 11.- J. Taylor, S.T. Reczek and A. Rosen, "Soft Ferrite Processing", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **74**(4), 1995, pp 91-94.
- 12.- T. Docktor, P. Weymouth and T. Barson, "Proper Techniques for the Ball-Milling of Ceramic Glazes", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **73**(1), 1994, pp 54-58.
- 13.- L.M. Sheppard, "Pressing Technology, Meets Manufacturing Challenges", *Amer. Cer. Soc. Bull.* Vol. **73**(1), 1994, pp 47-53.

14.- M.I. Rosales, A.M. Plata, M.E. Nicho, A. Brito, M.A. Ponce and V.M. Castaño, "Effect of Sintering Conditions on Microstructure and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites", *J. of Mat. Sci.* **30**, 1995, pp 4446-4450.

15.- E. Cedillo, J. Ocampo, V. Rivera and R. Valenzuela, "An apparatus for the Measurement of Initial Magnetic Permeability as a Function of Temperature", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **13**, 1980, pp 383-386.

16.- J.T.S. Irvine, A.R. West, E. Amano, A. Huanosta and R. Valenzuela, "Characterisation of Magnetic Materials by Impedance Spectroscopy", *Solid State Ionics* Vol. **40**(41), 1990, pp 220-223.

17.- "Soft Ferrites", a User's Guide, *MMPA SFG-89*.

18.- Norma IEC-205, 1966.

19.- R. Valenzuela, "Inductance Spectroscopy", *Advanced Topics in Materials Science and Engineering*, Ed. J.L. Morán-López and J.M. Sánchez, Plenum Press. NY 1993.

20.- "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", EG&G PARC Application Note AC-1, 1989.

21.- R. Valenzuela, E. Amano, "Programa para Simular Circuitos Serie Paralelo", Comunicación Interna IIM-UNAM, 1996.

Capítulo 5.

RESULTADOS.

Siguiendo el mismo orden en el que se presentó el desarrollo experimental en el Capítulo 4, se presentan ahora los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas.

5.1.- Resultados de la Preparación de Muestras.

Se prepararon de 3-4 muestras toroidales para cada diferente tiempo de sinterización de cada una de las composiciones. En la Tabla 5.1. se detalla la identificación de las muestras y las condiciones de su preparación.

Tabla 5.1.
Composición y Condiciones de Preparación.

Muestra	Composición	Condiciones de Sinterización
1	$(\text{Ni}_{0.3} \text{Zn}_{0.7})_{1.01} \text{Fe}_2\text{O}_4$	1150 °C - 6, 12, 24, 40, 48 y 96 hr
2	$(\text{Ni}_{0.35} \text{Zn}_{0.65})_{1.01} \text{Fe}_2\text{O}_4$	1150 °C - 6, 12, 24, 40, 48 y 96 hr
3	$(\text{Ni}_{0.4} \text{Zn}_{0.6})_{1.01} \text{Fe}_2\text{O}_4$	1150 °C - 6, 12, 24, 40, 48 y 96 hr

En lo subsecuente, estas composiciones se denominarán como $x = 0.3$, $x = 0.35$ y $x = 0.4$, respectivamente, atendiendo al contenido de níquel que presentan.

5.2.- Resultados de la Evaluación Fisicoquímica.

Los resultados de esta caracterización incluyen tamaño de partícula y tamaño de grano, variación de densidad y volumen por sinterización, temperatura de Curie y análisis puntual de la composición.

5.2.1.- Resultados de la Evaluación de Tamaño de Partícula.

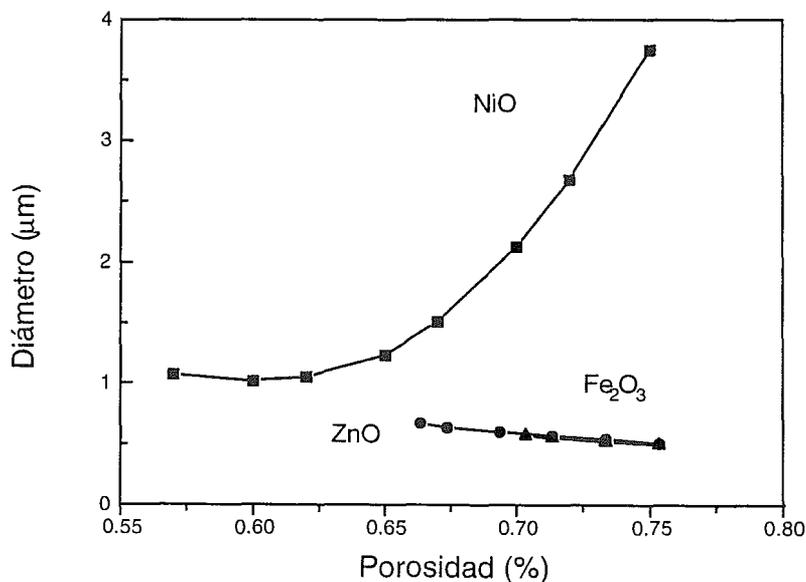


Fig. 5.1.- Tamaño de partícula promedio de la materia prima.

Siendo el tamaño de partícula uno de los parámetros más importantes en los procesos de fabricación cerámica, éste se evaluó primeramente en la materia prima. Los

resultados se muestran en la Figura 5.1. Como se observa, el tamaño de partícula promedio es de 1 - 1.5 micras para el óxido de níquel y de 0.5 a 1 micra para el óxido de hierro y el óxido de cinc. Esto significa que de hecho durante la molienda prácticamente sólo se está reduciendo el tamaño de partícula del óxido de níquel y por supuesto logrando la homogeneidad de la mezcla estequiométrica para cada diferente composición.

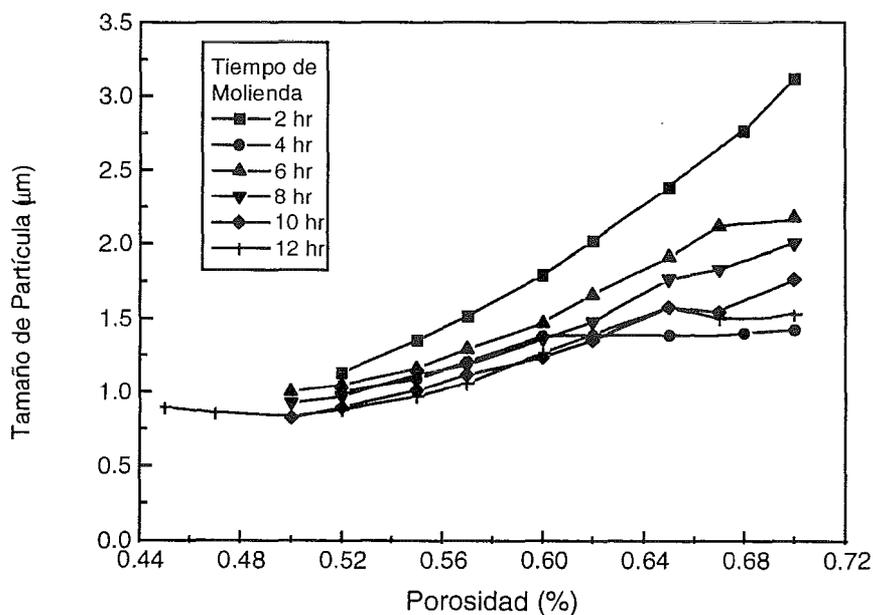


Fig. 5.2.- Tamaño promedio de partícula en función del tiempo de molienda para la composición $x = 0.3$.

En la Figura 5.2 se muestra el comportamiento del tamaño de partícula promedio en función del tiempo de molienda para una de las composiciones. La figura muestra una pequeña reducción del tamaño a medida que se incrementa el tiempo de molienda (las evaluaciones se realizaron después de cada período de dos horas). Se observó también que la distribución de tamaños se cierra progresivamente al incrementar el tiempo de molienda, como se señala en la Figura 5.3. Esta gráfica indica la variación del porcentaje

de masa acumulada en función del tamaño de partícula. Nuevamente se observa aquí que el tamaño de partícula promedio es de aproximadamente 1 micra, que es el valor que corresponde a un 50% de la masa acumulada. La caída brusca de la curva indica una distribución cerrada en el tamaño de partícula.

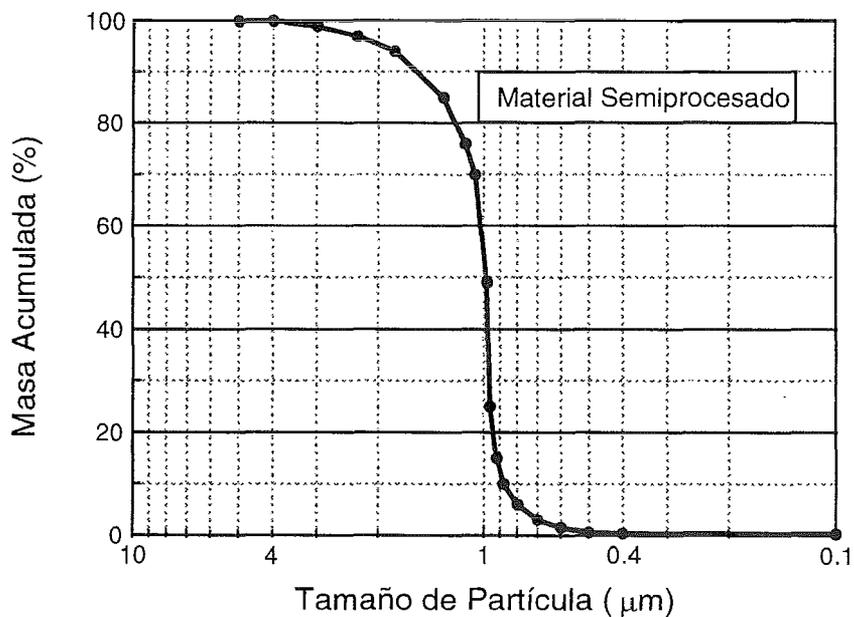


Fig. 5.3.- Distribución del tamaño de partícula del material semiprocésado.

5.2.2.- Resultados de la Evaluación de Densidad y Cambio Dimensional.

En la Tabla 5.2 se resumen las principales características de las piezas toroidales sinterizadas. La densidad es en gran medida un indicativo del grado de sinterización de las piezas cerámicas. De acuerdo con los datos de esta tabla, se lograron densidades que van de 95% a 98% con respecto a la densidad teórica, que es del orden de 5.32 gr/cm³ para estas formulaciones. Es decir, el cambio en la densidad por efecto del

tratamiento térmico fue de 54% a 72%, dependiendo del tiempo, si consideramos que la densidad de la pieza en "verde" (pieza moldeada antes del sinterizado) es del orden de 3.1 a 3.3 gr/cm³. Estos resultados se muestran gráficamente en la Figura 5.4. En ella observamos que la variación en la densidad se presenta durante las primeras 24 horas de tratamiento. Este comportamiento puede considerarse como un indicativo del avance de la sinterización.

Tabla 5.2.
Densidad, Pérdida de Masa y Variación Volumétrica por Sinterizado

Muestra	Tiempo de Sinterizado (hr)	Densidad (gr/cm ³)	-Δm (%)	-ΔV (%)
x = 0.3	6	5.11	2.4	35.7
	12	5.15	2.25	37.3
	24	5.19	2.3	38.4
	40	5.2	2.3	37.4
	48	5.20	2.3	39.6
	96	5.22	2.54	37.4
x = 0.35	6	5.06	2.8	37.8
	12	5.12	2.94	40.7
	24	5.20	3.47	41.6
	40	5.23	3.03	40.6
	48	5.26	2.89	37.4
	96	5.27	3.76	37.9
x = 0.4	6	5.15	2.85	39.7
	12	5.17	2.92	39.3
	24	5.2	1.44	38.2
	40	5.25	2.9	39.2
	48	5.28	2.8	38.1
	96	5.28	3.1	40

Las pérdidas en masa fueron del orden de 2% a 3% en promedio para todos los tratamientos y composiciones y consideramos que básicamente se debieron a pérdidas

por evaporación del óxido de cinc.^[1] La confirmación de esta conclusión se dió en base a los resultados del análisis químico puntual que se realizó en varias muestras sinterizadas a diferentes tiempos.

En consecuencia, la densificación tuvo que haberse logrado mediante una pronunciada contracción volumétrica. Como se indica en la Tabla 5.2, esta contracción fue del orden de 36-40%, mientras que la contracción dimensional lineal fue de 8-9%.

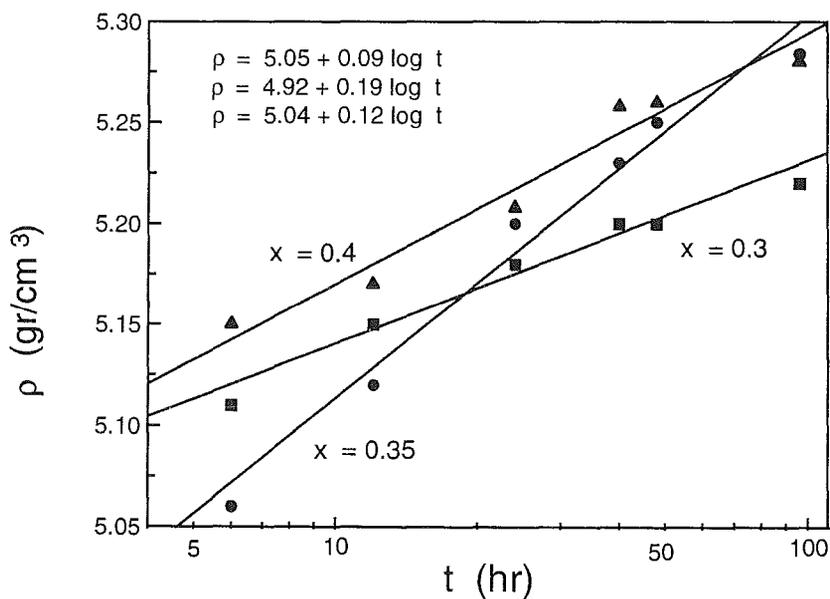


Fig. 5.4.- Variación de la densidad de las muestras por efecto del tiempo de sinterización.

5.2.3.- Resultados de la Evaluación del Tamaño de Grano.

La evaluación del tamaño de grano se realizó por medición directa en micrográficas de las muestras tomadas a 2,000 aumentos. Estas micrográficas se tomaron tanto en la

superficie perpendicular como en la paralela al eje del toroide, mostrando el mismo comportamiento.

En las Figuras 5.5 a 5.7 se presentan las micrográficas de la composición $x = 0.3$ para cada diferente tiempo de tratamiento, en las que se puede observar el crecimiento sistemático del grano. Un comportamiento similar se observa en las otras composiciones, mostradas en las figuras 5.8 y 5.9, para las cuales sólo se presentan las de las condiciones ex = 6 y 96 hr de sinterizado. La figura 5.10 resume estos resultados. Los resultados del tamaño de grano promedio se muestran en la Tabla 5.3.

10 μm

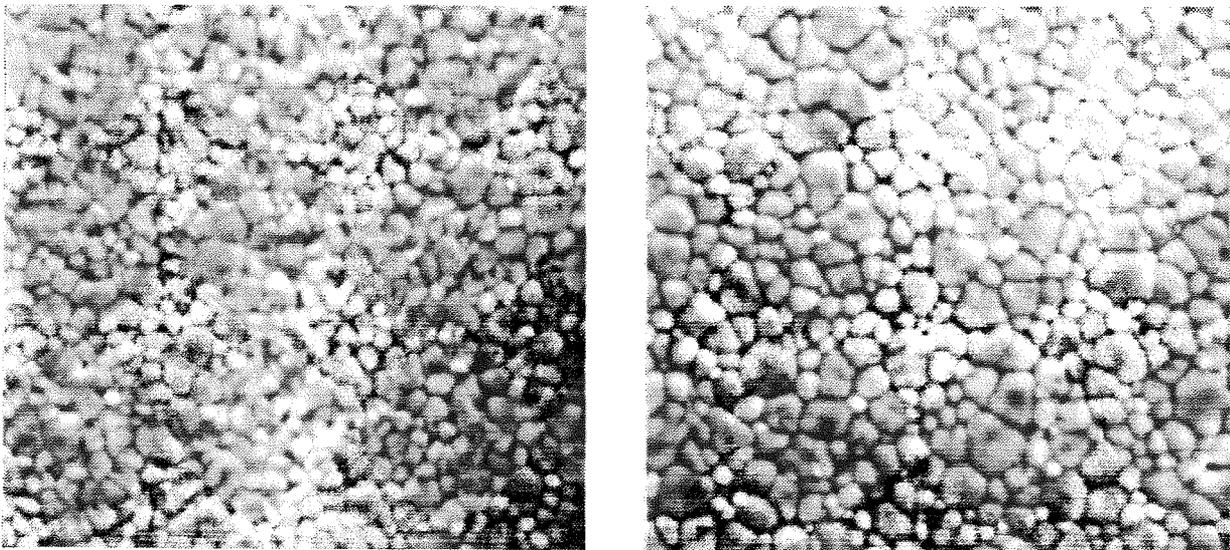


Fig. 5.5.- Micrográficas típicas de las muestras de composición $x = 0.3$ sinterizadas por 6 y 12 hr respectivamente. 2,000x

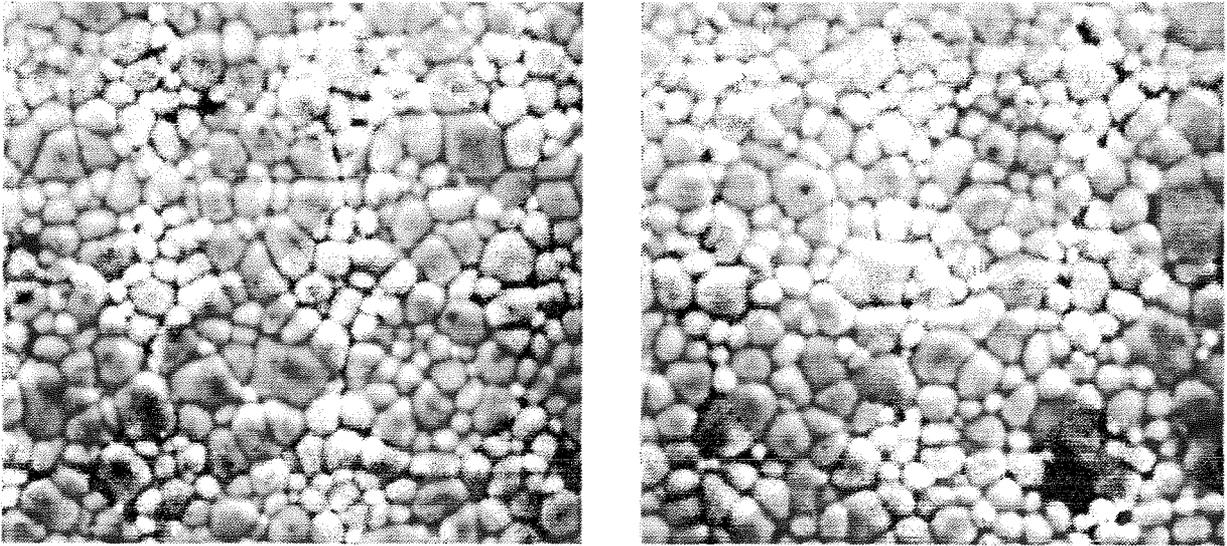


Fig. 5.6.- Micrográficas típicas de las muestras de composición $x = 0.3$ sinterizadas por 24 y 40 hr respectivamente. 2,000x

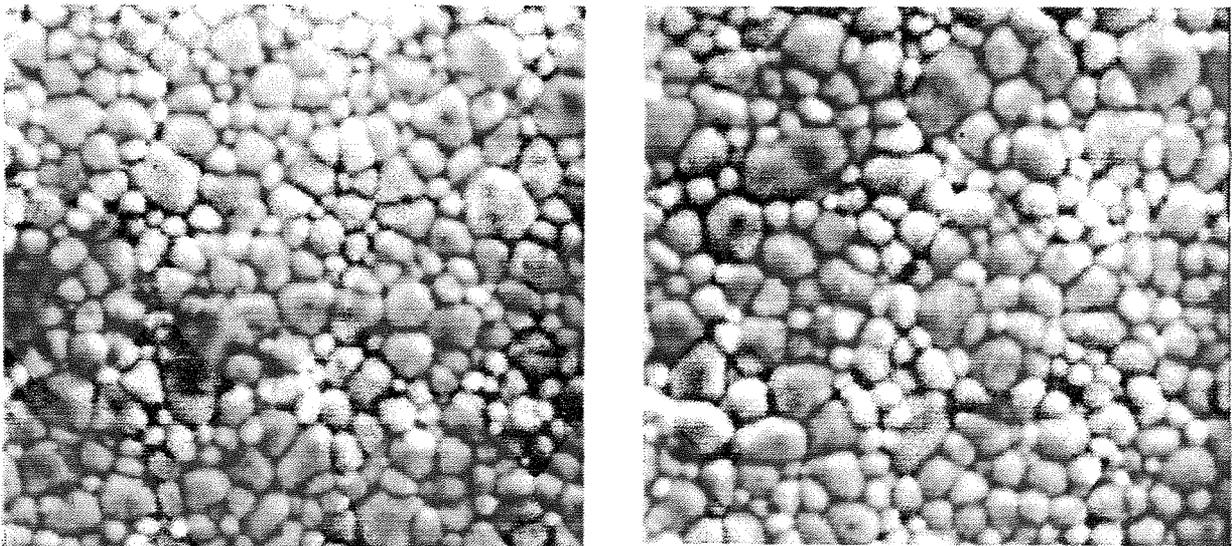


Fig. 5.7.- Micrográficas típicas de las muestras de composición $x = 0.3$ sinterizadas por 48 y 96 hr respectivamente. 2,000x

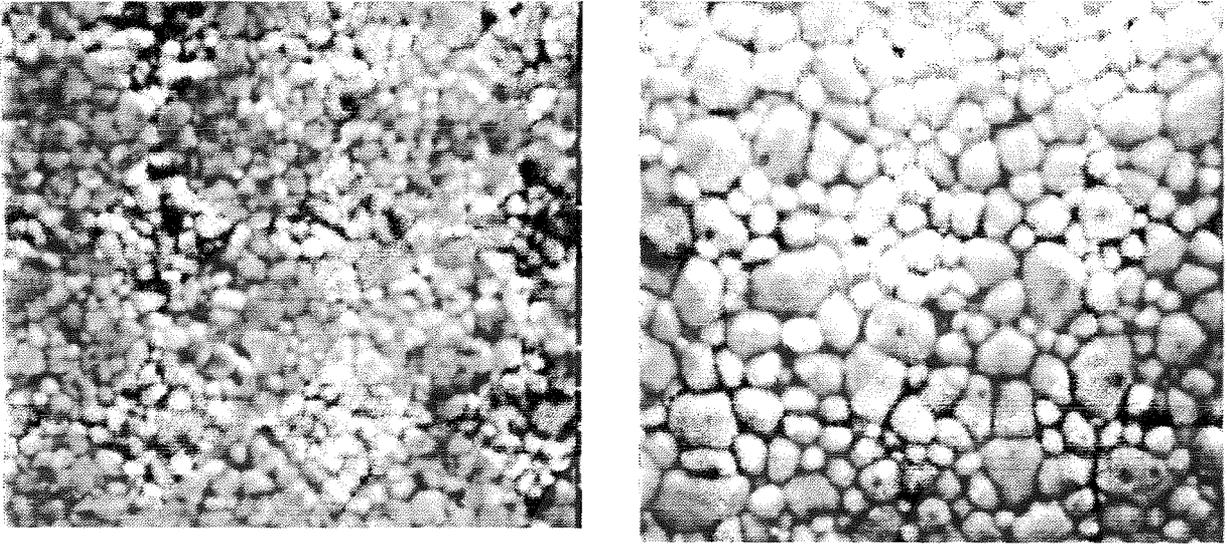


Fig. 5.8.- Micrografías típicas de las muestras de composición $x = 0.35$ sinterizadas por 6 y 96 hr respectivamente. 2,000x

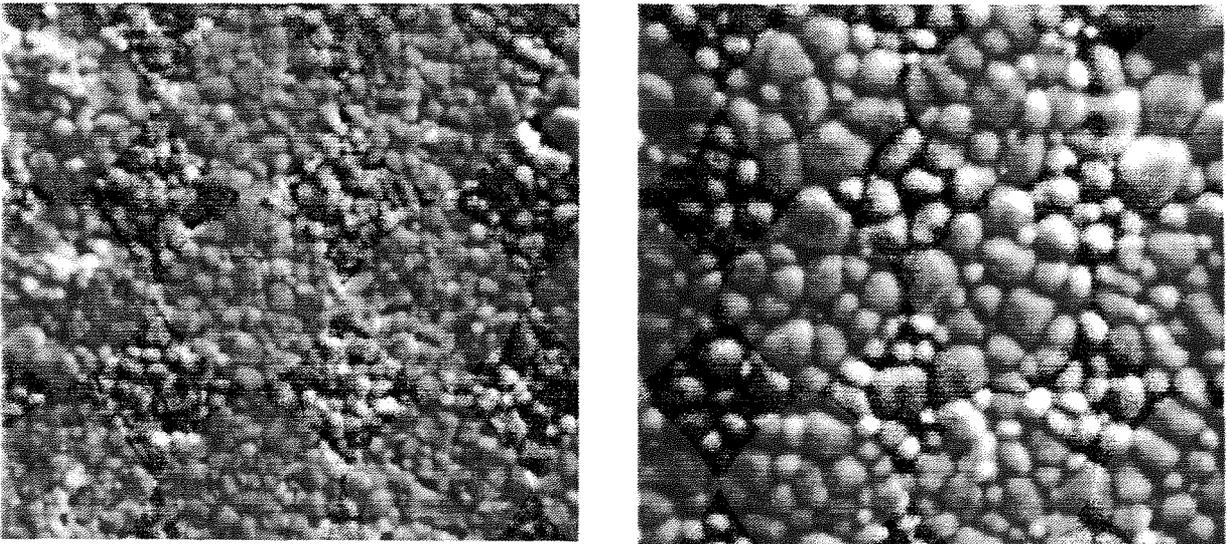


Fig. 5.9.- Micrografías típicas de las muestras de composición $x = 0.4$ sinterizadas por 6 y 96 hr respectivamente. 2,000x

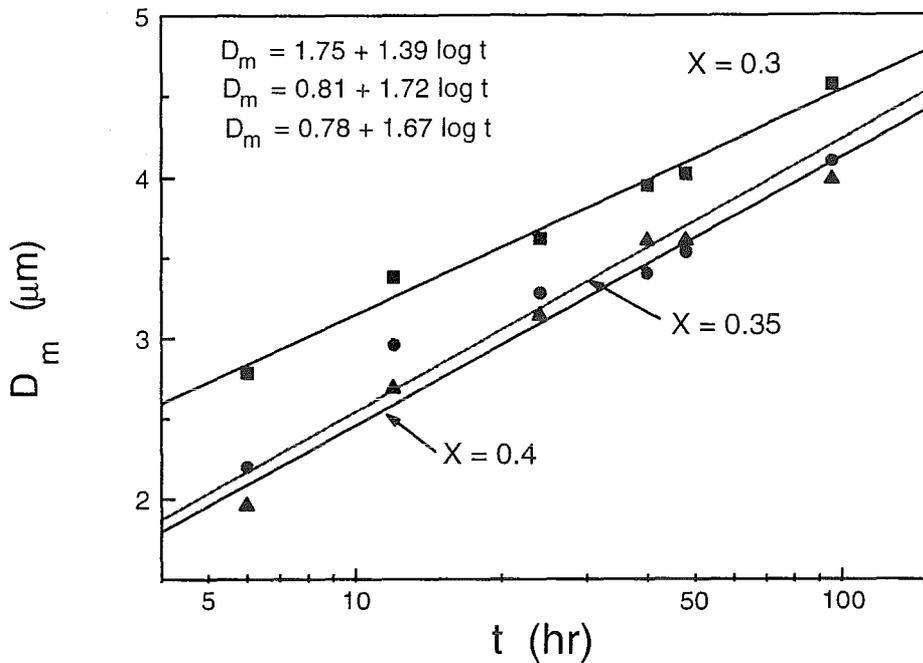


Fig. 5.10.- Diámetro promedio de grano en función del tiempo de sinterizado.

Tabla 5.3

Tamaño de Grano Promedio (micras)

Muestra	6 hr	12 hr	24 hr	40 hr	48 hr	96 hr
X = 0.3	2.8	3.4	3.6	3.9	4	4.6
X = 0.35	1.8	3	3.3	3.4	3.5	4.1
X = 0.4	2	2.7	3.1	3.6	3.6	4

5.2.4.- Resultados de Temperatura de Curie.

Los resultados obtenidos en la determinación de la temperatura de Curie o variación de la permeabilidad inicial (μ_i) a campos bajos, en función de la temperatura se

muestran en las Figuras 5.11 a 5.13 para las composiciones $x = 0.3$, $x = 0.35$ y $x = 0.4$ respectivamente.

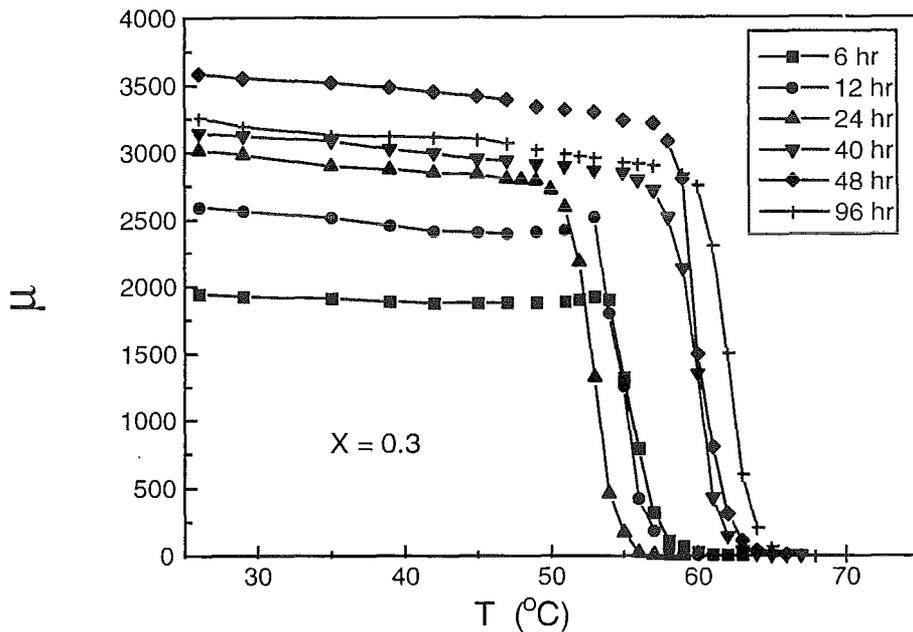


Fig. 5.11.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. Composición $x = 0.3$

De acuerdo con el principio del permeabilómetro,^[2] el voltaje de salida (V_s) de la muestra al eje Y es directamente proporcional, al igual que la inductancia, a la permeabilidad ($V_s = A \mu$); de manera que afectado por una constante es factible convertir los valores de voltaje a permeabilidad, para poder así obtener las gráficas de μ contra temperatura. En consecuencia, podemos observar que el valor de la permeabilidad inicial a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) aumenta progresivamente con el tiempo de sinterización de las muestras en las tres composiciones. Sin embargo, para tiempos de sinterización mayores o iguales a 48 hr el valor de la permeabilidad inicial se ve reducido. Esto puede deberse a un crecimiento discontinuo del grano o a defectos intragranulares. A su vez

para cada tiempo de sinterización, la permeabilidad aumenta progresivamente con la temperatura (con excepción de la composición $x = 0.3$, que prácticamente se mantiene constante) hasta que de un máximo cae bruscamente. Esta temperatura de caída corresponde a la temperatura de Curie y, mientras más pronunciada es, la muestra es más homogénea.^[3]

Los cambios que ocurren en las propiedades magnéticas a la temperatura de Curie, cuando un material cambia de su estado ferro ó ferrimagnético a uno paramagnético, se han empleado como medios para establecer su composición. En materiales no homogéneos, en los que las transformaciones de fase son incompletas existen regiones del material que tienen diferente temperatura de Curie y el cambio en la permeabilidad inicial puede ocurrir en un intervalo de temperatura.^[3]

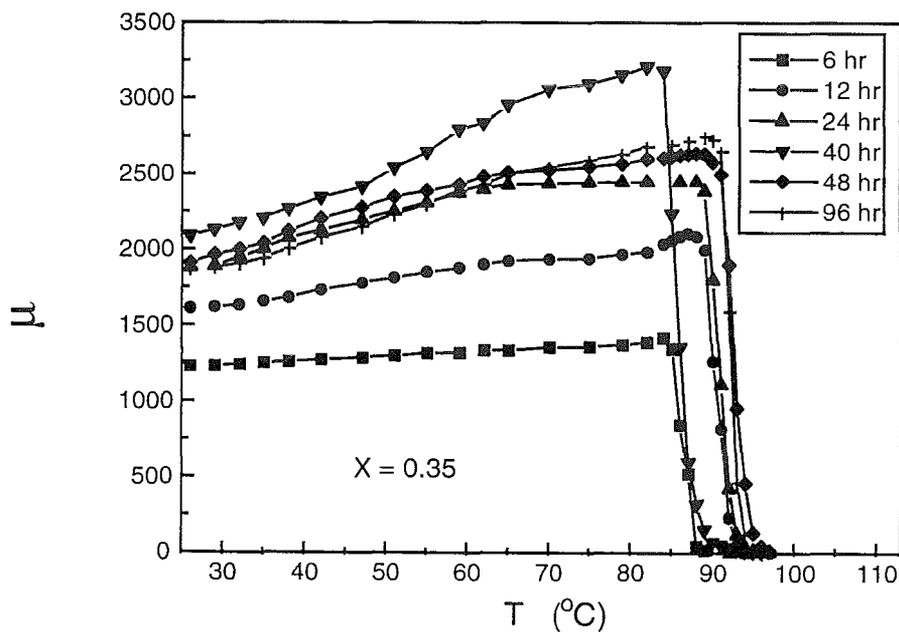


Fig. 5.12.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. Composición $x = 0.35$

La temperatura de Curie para las diferentes muestras de la composición $x = 0.3$ es de 55-65 °C, para las de $x = 0.35$ de 85 a 95 °C y finalmente, para las de composición $x = 0.4$, está entre 130 y 145 °C. Es decir, se presenta un incremento de la temperatura de Curie con el aumento en el contenido de níquel.

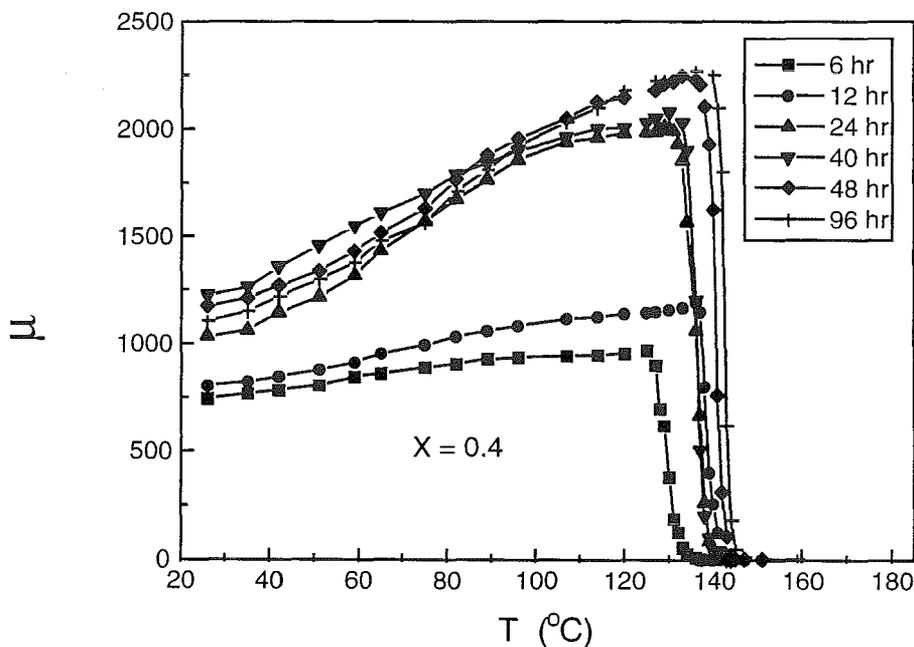


Fig. 5.13.- Permeabilidad (μ) vs temperatura para diferentes tiempos de sinterizado. Composición $x = 0.4$

5.2.5.- Resultados de la Composición por Difracción de Rayos X

Puesto que las tres composiciones presentan la misma estructura de espinela y composiciones mixtas semejantes^[4,5] es de esperarse que sus difractogramas de rayos X, sean prácticamente los mismos, con excepción de ligeras diferencias en las

intensidades relativas de difracción, como se indica para las tres composiciones en las Figuras 5.14 a 5.16. En consecuencia, la técnica de difracción de rayos X no es la más adecuada para establecer las pequeñas variaciones composicionales que se presentan para cada composición por efecto del tratamiento térmico.^[6]

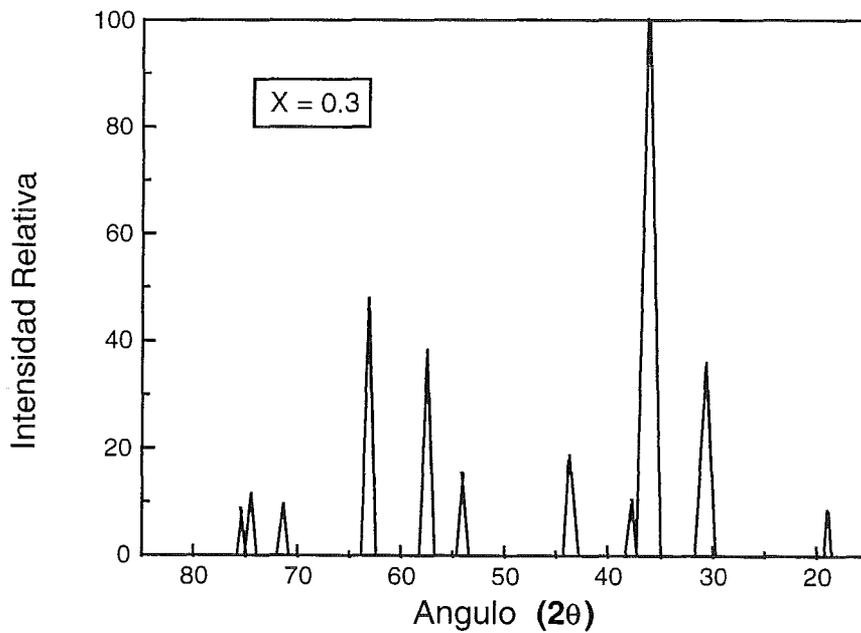


Fig. 5.14.- Diffractograma de rayos X para x = 0.3

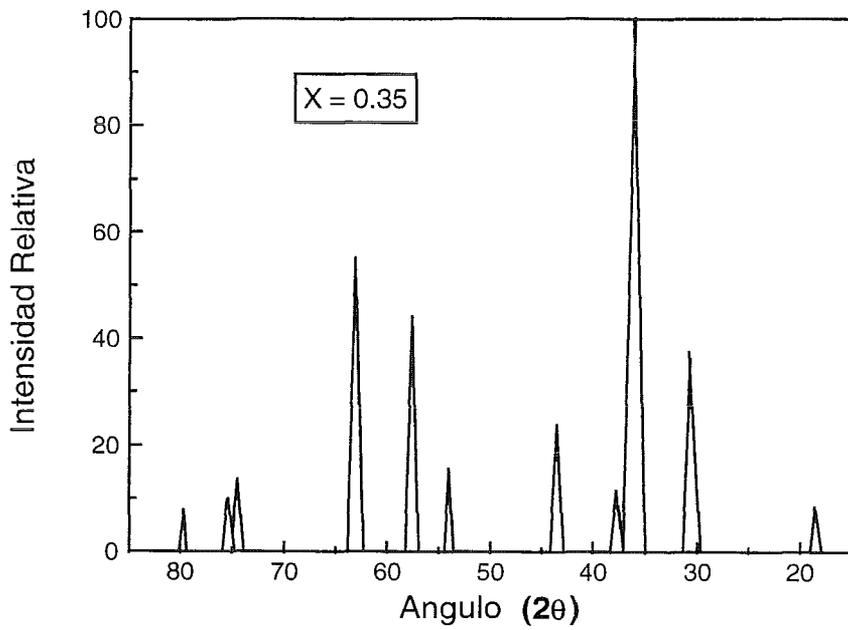


Fig. 5.15.- Difractograma de rayos X para $x = 0.35$

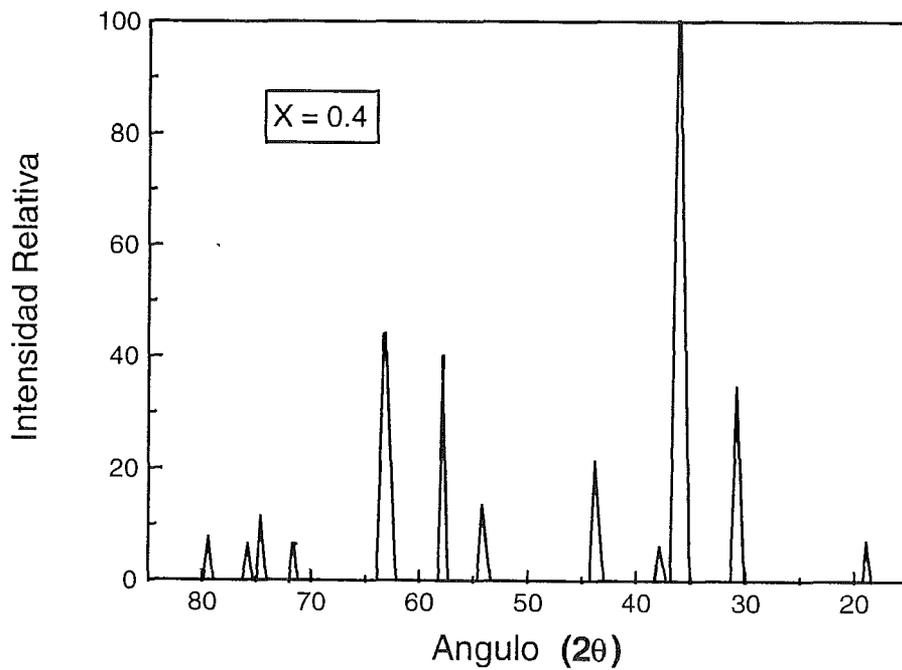


Fig. 5.16.- Difractograma de rayos X para $x = 0.4$

5.2.6.- Resultados de Microanálisis Puntual.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los resultados obtenidos por microanálisis puntual, se referenciaron a la fórmula general del tipo: $(Ni_x Zn_y)_z Fe_2O_4$ estableciendo los valores de x , y y z para cada composición y tiempo de tratamiento. En la Figura 5.17 se muestran los resultados de la variación del contenido de cinc (y) para las 3 composiciones preparadas en función del tiempo de sinterización.

De acuerdo con lo señalado en la sección 5.2.2, las pérdidas de masa se debieron efectivamente a la volatilización parcial del ZnO. Las ecuaciones que representan esta variación (Fig. 5.17), para cada una de las composiciones, son:

$$y = 0.69 - 0.01 \text{ Log } t$$

$$y = 0.65 - 0.02 \text{ Log } t$$

$$y = 0.62 - 0.03 \text{ Log } t$$

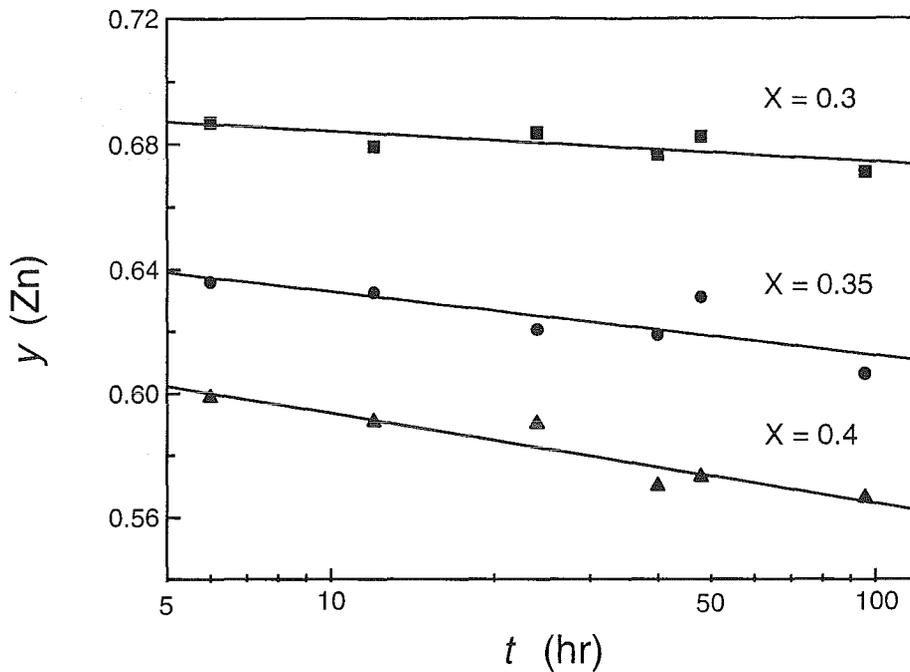


Fig. 5.17.- Variación del contenido de Zn vs. tiempo de sinterizado.

Como en todos los casos, la variación en el contenido de ambos cationes (z) es mayor que 1.01, valor teórico inicial de z , establecemos que sistemáticamente se presenta un incremento de la mezcla de cationes, o más bien una deficiencia sistemática de Fe_2O_3 . En el caso de la composición $x = 0.4$ en la que se presentan las mayores variaciones en z , los resultados pueden estar afectados por los límites de solubilidad de los componentes primarios en la fase espinela.^[7]

5.3.- Resultados de la Caracterización por Espectroscopía de Inductancias:

La caracterización por espectroscopía de inductancias se dividió en dos etapas, una de evaluación a temperatura ambiente y otra en función de la temperatura.

5.3.1.- Resultados de la Evaluación a Temperatura Ambiente.

Como se ha mencionado, la espectroscopía de inductancias permite identificar los diferentes mecanismos de magnetización (o polarización) que se presentan en los materiales de acuerdo con su velocidad de respuesta o constante de tiempo ante la presencia de un campo aplicado de frecuencia variable. Como este trabajo se limitó al estudio de los mecanismos de magnetización reversible, el campo aplicado en la evaluación de las diferentes muestras es suficientemente pequeño para evitar los mecanismos irreversibles o de histéresis. El voltaje de prueba fue constante e igual a 0.1 V, el cual genera un campo de 16 mOe cuando el embobinado de las muestras tiene dos espiras. El sistema de medición, operado a través de un computadora personal, evalúa automáticamente la inductancia real e imaginaria de las muestras a 94 frecuencias discretas en el intervalo de 5 Hz a 13 MHz, mediante un software establecido previa y especialmente para tal efecto.^[8]

En las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra el comportamiento típico de la componente real (L') e imaginaria (L'') de la inductancia en función de la frecuencia tal y como se obtienen experimentalmente. Se observa que la inductancia real, que incluye la propia de la muestra y la del embobinado, casi permanece constante con la frecuencia, hasta que a cierto valor empieza a disminuir. El punto en el que ocurre el cambio de pendiente de dicha caída se conoce como frecuencia de relajamiento (f_r). Esta frecuencia de relajamiento se observa más claramente en la curva de la permeabilidad imaginaria y corresponde al valor máximo o punto de inflexión.

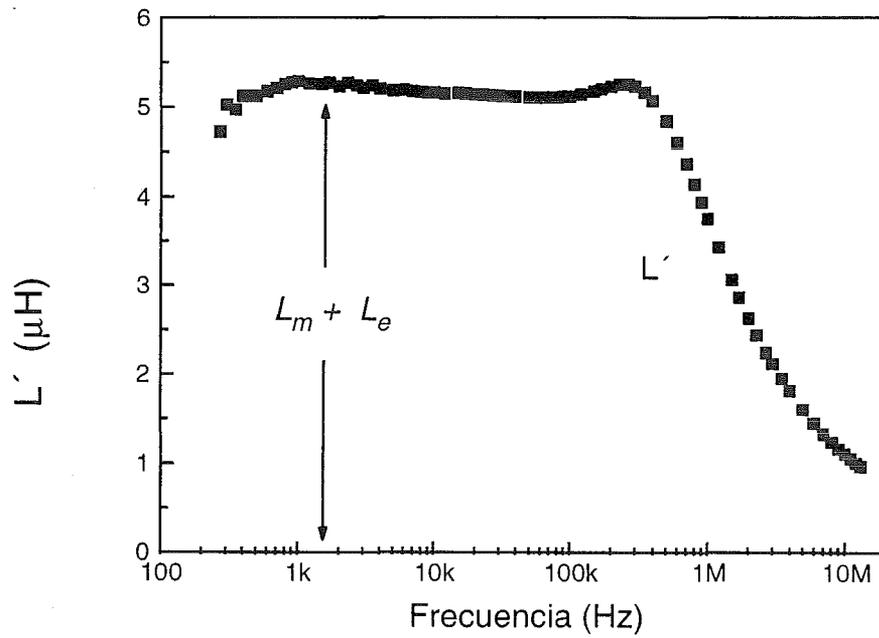


Fig. 5.18.- Inductancia real vs. frecuencia (experimental original).

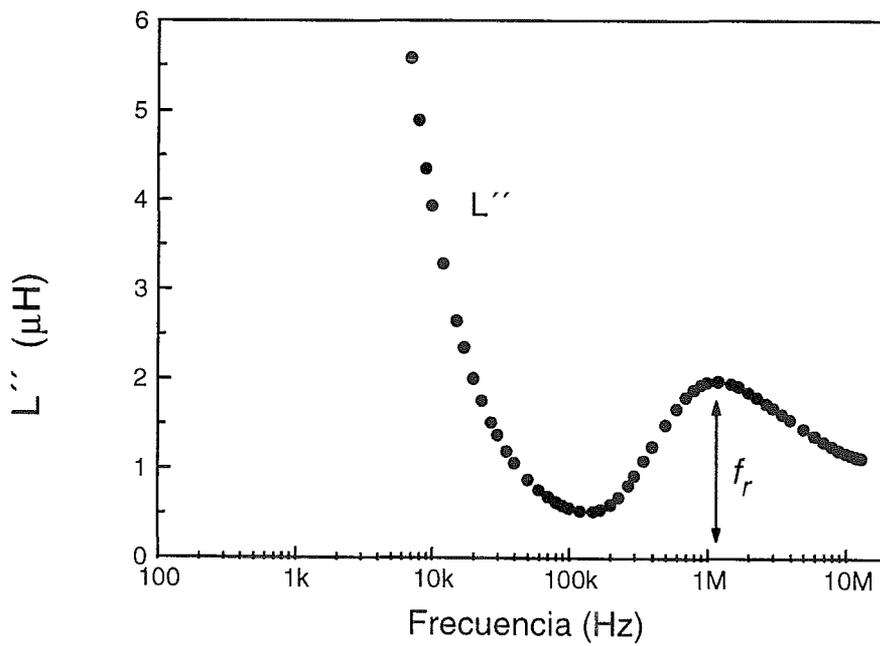


Fig. 5.19.- Inductancia imaginaria vs. frecuencia (experimental original).

En la figura 5.20 se muestran también los valores de la inductancia real e imaginaria contra frecuencia pero ya normalizados, es decir, una vez que punto a punto se ha restado el efecto del embobinado. Los cambios que se observan durante la normalización son la ligera disminución de la inductancia real y la caída de los valores de la inductancia imaginaria en la región de bajas frecuencias.

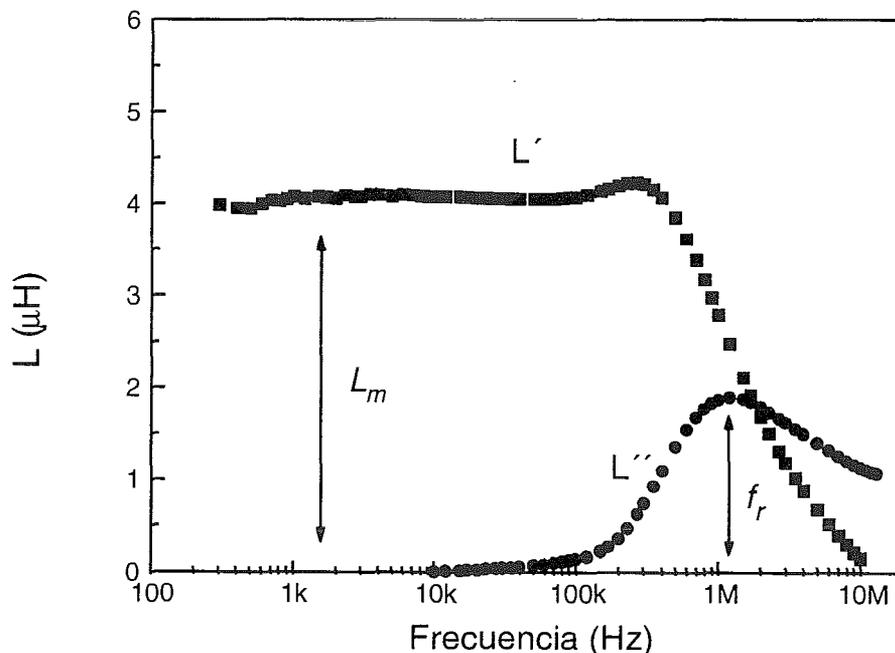


Fig. 5.20.- Comportamiento típico de L' y L'' normalizada

En las Figuras 5.21 y 5.22 se presentan las gráficas del plano complejo de la inductancia (L'' vs L') para los datos originales y los normalizados, respectivamente. Una vez normalizados, la vertical que aparece a bajas frecuencias en los datos experimentales desaparece, de manera que se obtiene solamente un semicírculo, donde el punto de intersección con el eje X (a bajas frecuencias) corresponde al valor de la inductancia real de la muestra L_m (Fig. 5.22); mientras que en el punto del valor máximo

de la inductancia imaginaria se cumple la relación: $R = 2\pi f_r L$, donde R es la resistencia de la muestra, L la inductancia y f_r la frecuencia de relajamiento.^[9]

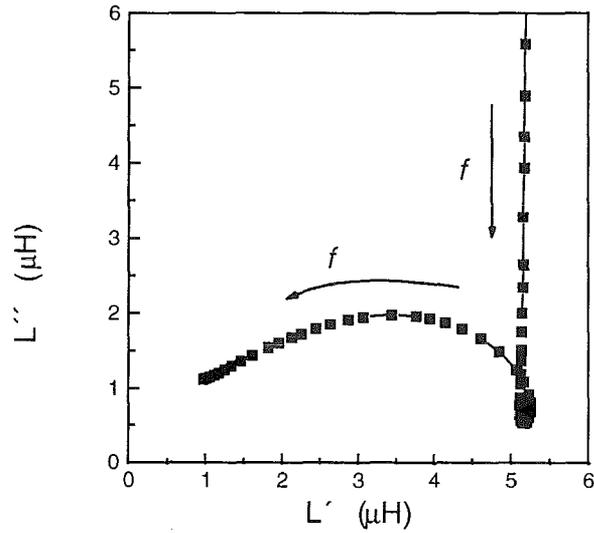


Fig. 5.21.- Plano complejo de L antes de eliminar el efecto del embobinado.

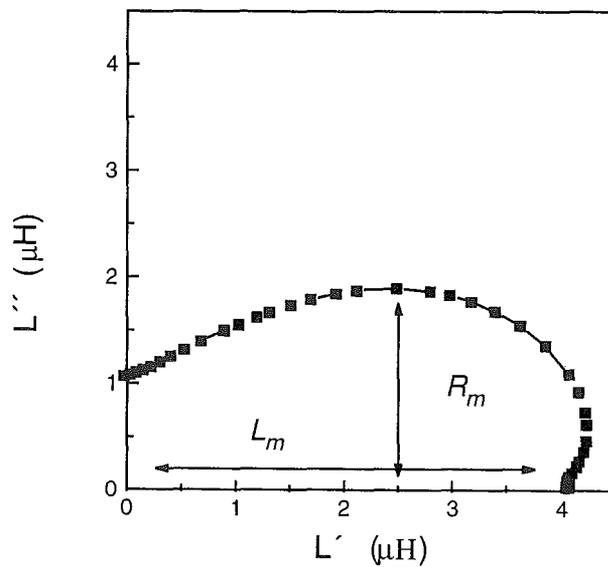


Fig. 5.22.- Plano complejo de la inductancia normalizado.

A partir de los resultados de la inductancia se estableció el comportamiento de la permeabilidad con respecto a la frecuencia, mediante la Ec. 4.6, que puede representarse como: $\mu = G(L)$ donde G es un factor geométrico, diferente para cada muestra, que depende principalmente de las dimensiones y del número de espiras con que se embobinen las muestras. La inductancia L (diámetro del semicírculo) corresponde a la permeabilidad estática (a baja frecuencia).

En las figuras 5.23 y 5.24 se muestra el comportamiento normalizado de la permeabilidad real (μ') y de la permeabilidad imaginaria (μ'') en función de la frecuencia para la composición $x = 0.3$. La figura 5.25 muestra el plano complejo de la permeabilidad para cada diferente tiempo de tratamiento de la misma composición. En la gráfica de permeabilidad real contra frecuencia (Fig. 5.23) se observa que la permeabilidad aumenta con el tiempo de tratamiento, mientras que la frecuencia de relajamiento disminuye con el incremento del tiempo de tratamiento (Fig. 5.24), es decir con el crecimiento del grano. En la gráfica de permeabilidad compleja (Fig. 5.25) esto se refleja en un "crecimiento" del semicírculo y un desplazamiento del máximo de μ'' y μ' a valores mayores.

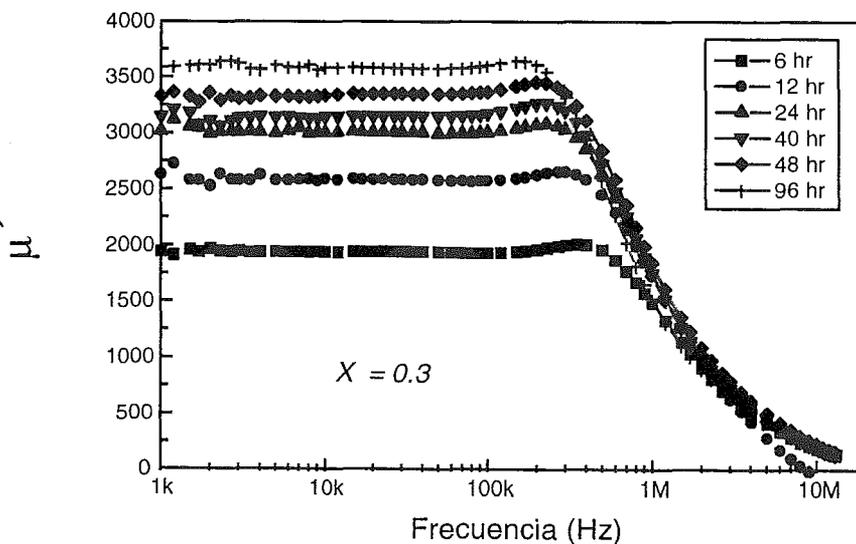


Fig. 5.23.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado

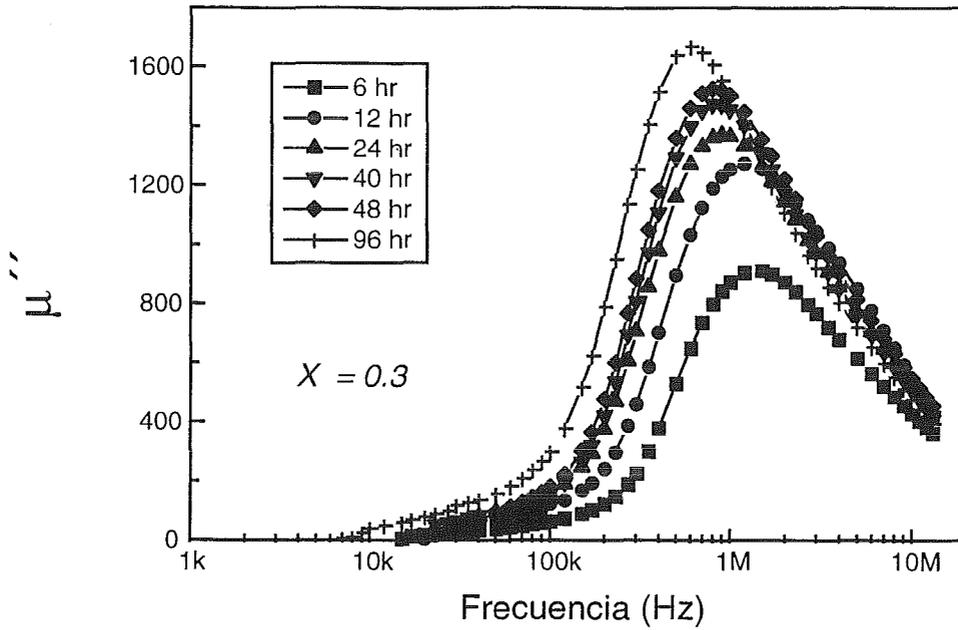


Fig. 5.24.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado.

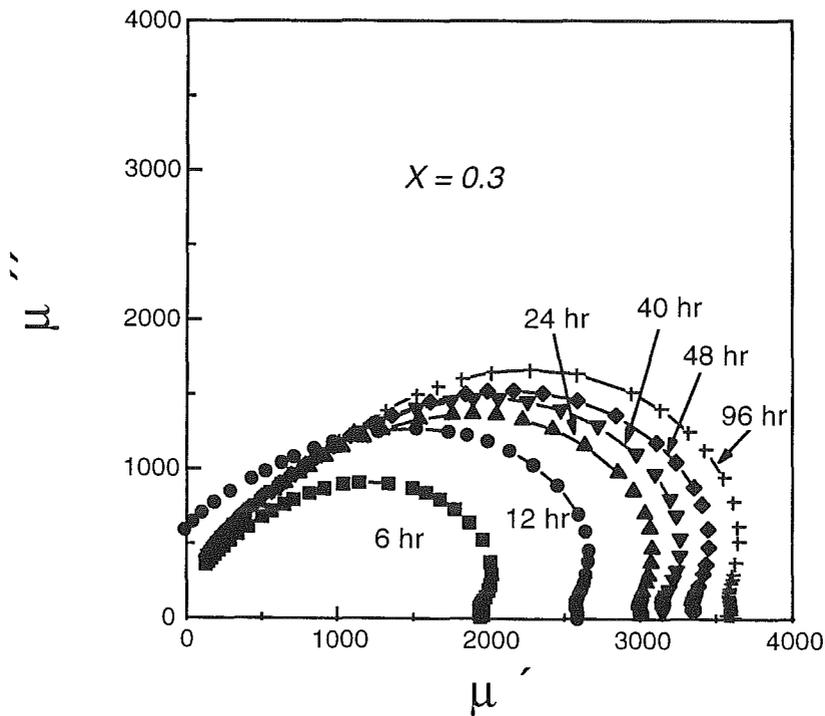


Fig. 5.25.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado

Las composiciones restantes mostraron comportamientos similares y se presentan en las figuras 5.26 a 5.31.

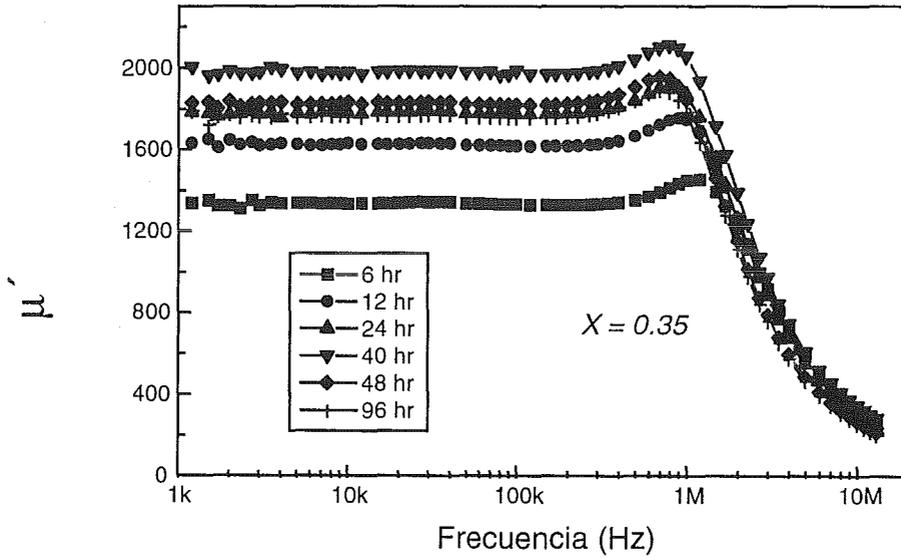


Fig. 5.26.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado.

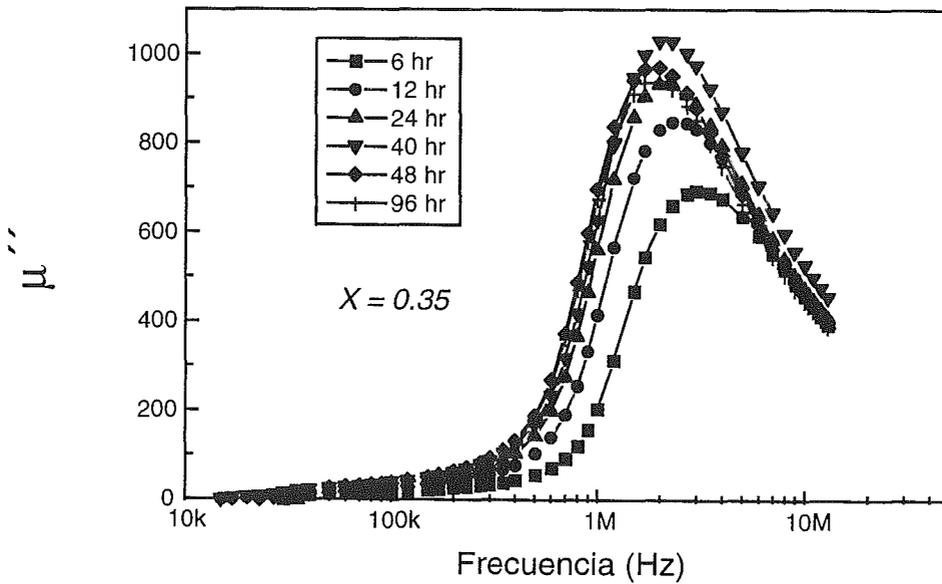


Fig. 5.27.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado

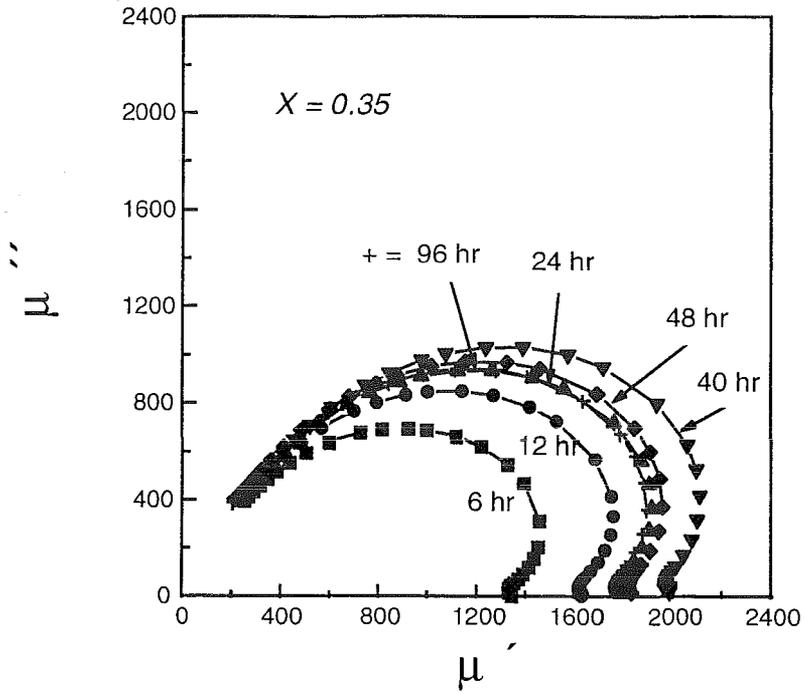


Fig. 5.28.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado

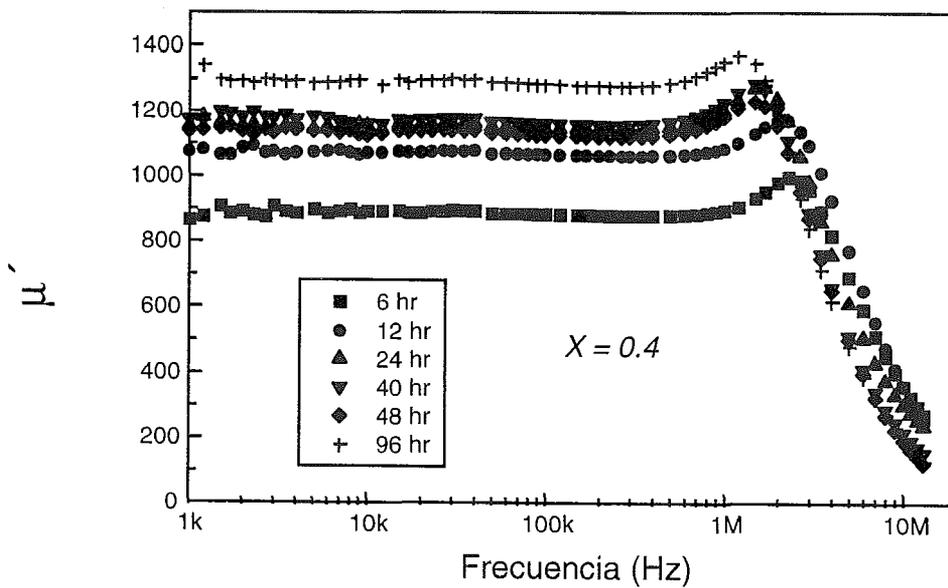


Fig. 5.29.- μ' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado.

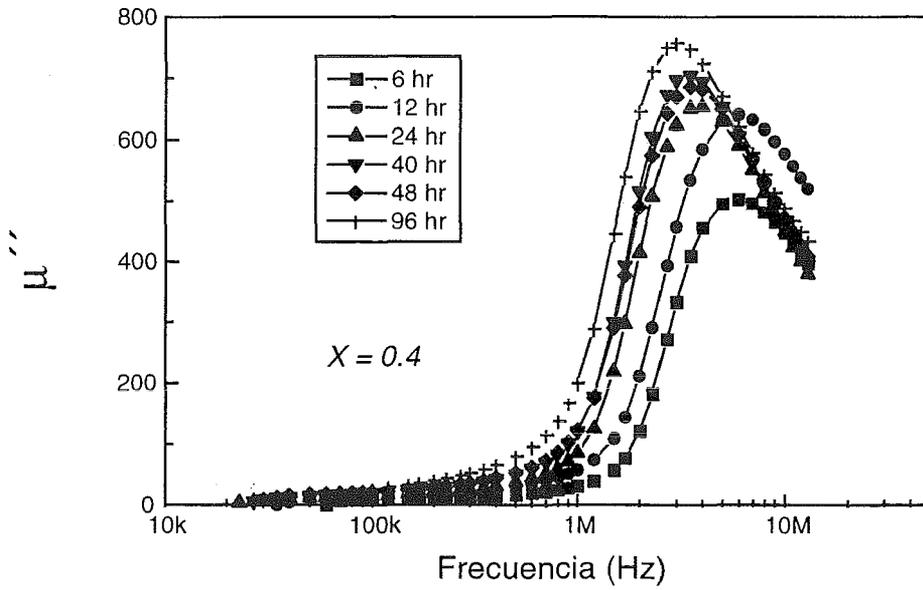


Fig. 5.30.- μ'' vs frecuencia para cada tiempo de sinterizado.

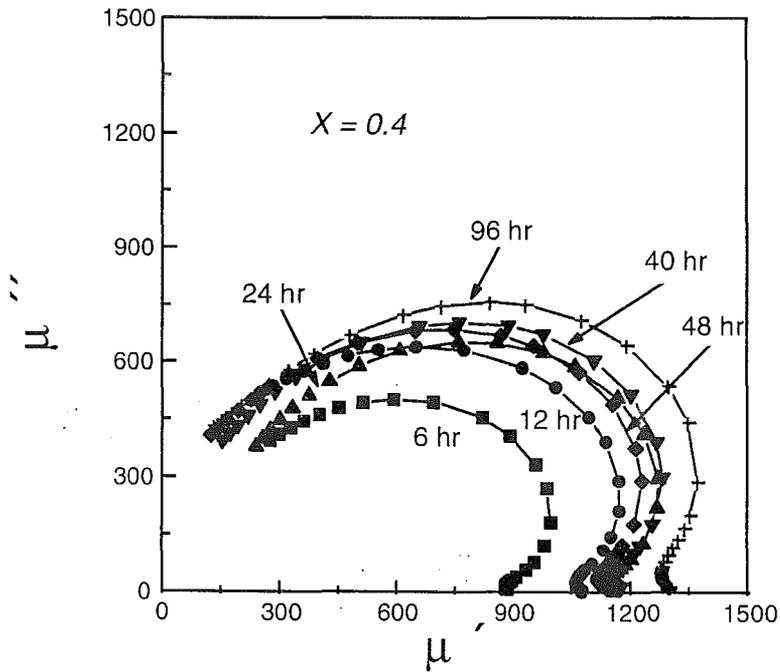


Fig. 5.31.- Plano complejo de la permeabilidad para cada tiempo de sinterizado.

Como se ha señalado, la permeabilidad se incrementa con el tiempo de sinterización para cada composición, así como con el contenido de Zn para cada tiempo de tratamiento. La relación entre el valor de la permeabilidad y el tamaño de grano (μ/D) es en promedio de 750, 550 y 370 para las composiciones $x = 0.3$, $x = 0.35$ y $x = 0.4$, respectivamente.

El análisis de las gráficas de permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia establece para las tres composiciones que la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que aumenta el tiempo de sinterizado y en consecuencia también con el tamaño de grano. Además la composición $x = 0.3$ muestra las menores frecuencias de relajamiento para cada tiempo de tratamiento, mientras que las de la composición $x = 0.4$ son las más elevadas. Es decir, la frecuencia de relajamiento no sólo depende del tamaño de grano sino también de la composición misma (proporción Ni/Zn). Aquí nuevamente a mayor μ menor f_r entre las tres composiciones.

5.3.2.- Evaluación en Función de la Temperatura.

Algunas de las muestras con diferente tamaño de grano se evaluaron también por espectroscopía de inductancias a diferentes temperaturas entre $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por arriba de la temperatura de Curie de cada diferente formulación, en intervalos de aproximadamente $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El tiempo de estabilización de la temperatura fué de 0.5 hrs en promedio, mientras que la variación de la temperatura registrada en cada evaluación estuvo comprendida entre $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se observó para cada composición que la permeabilidad real como función de la frecuencia se incrementa progresivamente con la temperatura hasta alcanzar un máximo y después disminuye hasta cero a la temperatura de Curie. Las gráficas de μ' vs

frecuencia se presentan en las Figuras 5.32, 5.36 y 5.40 para las composiciones $x = 0.3$, $x = 0.35$ y $x = 0.4$, respectivamente.

Por otra parte, la permeabilidad imaginaria contra frecuencia muestra que la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento de la f_r fue similar para todas las composiciones. Las gráficas se presentan en las Figuras 5.33, 5.37y 5.41 para las composiciones respectivas.

El comportamiento del plano complejo de la permeabilidad se muestra en las Figuras 5.34 y 5.35 para la composición $x = 0.3$, Figuras 5.38 y 5.39 para la composición $x = 0.35$ y en las Figuras 5.42 y 5.43 para la composición $x = 0.4$. En todas las composiciones se observa que el semicírculo aumenta su tamaño con la temperatura hasta un máximo, a partir del cual decrece hasta que, a la temperatura de Curie (T_C), prácticamente desaparece.

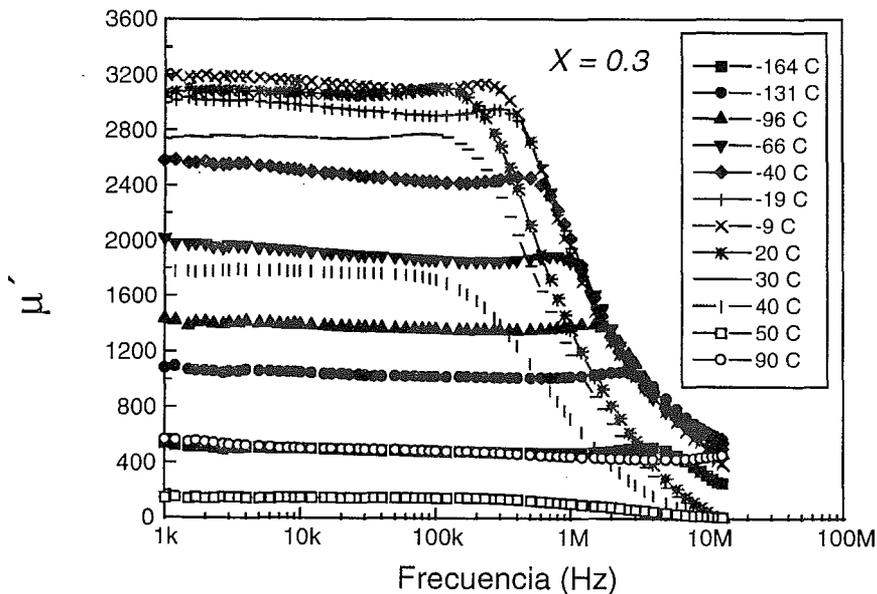


Fig. 5.32.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas.

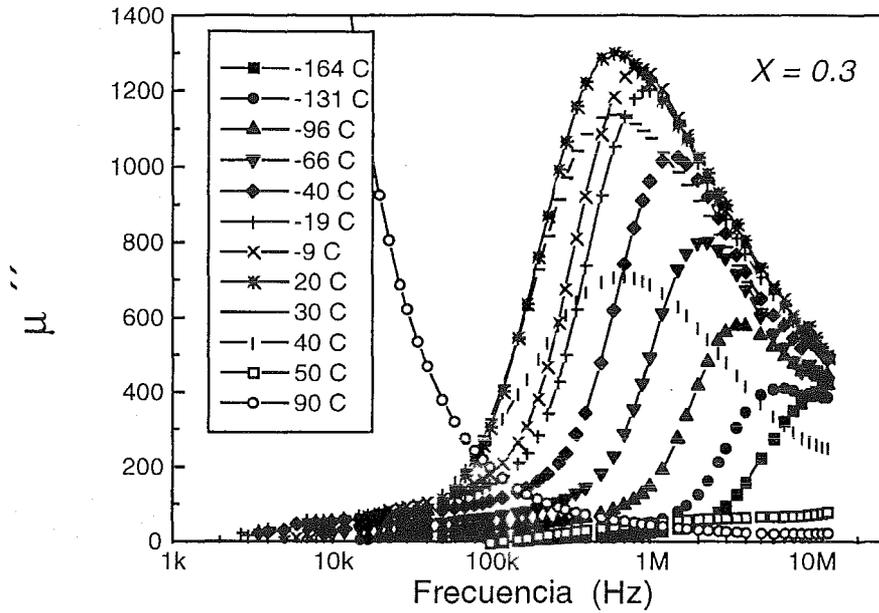


Fig. 5.33.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas.

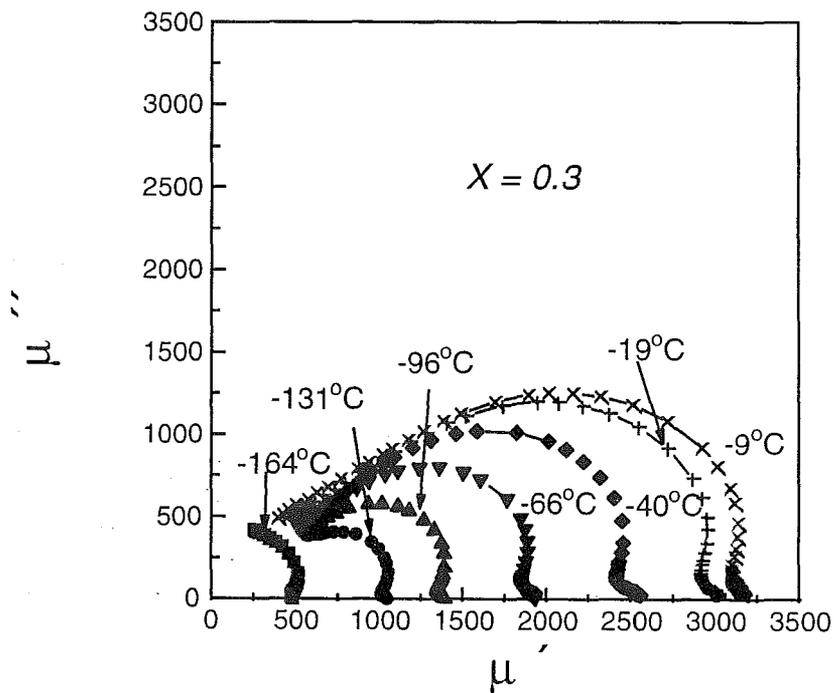


Fig. 5.34.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

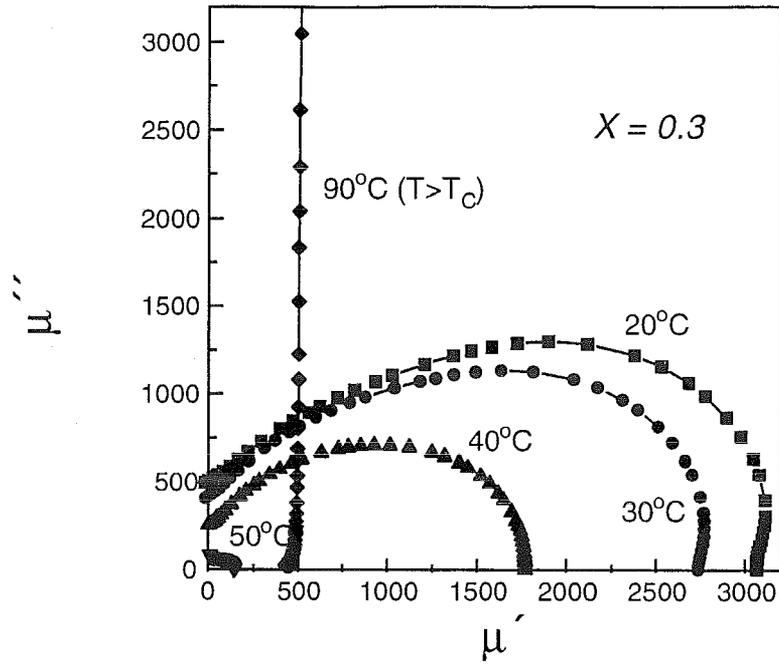


Fig. 5.35.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

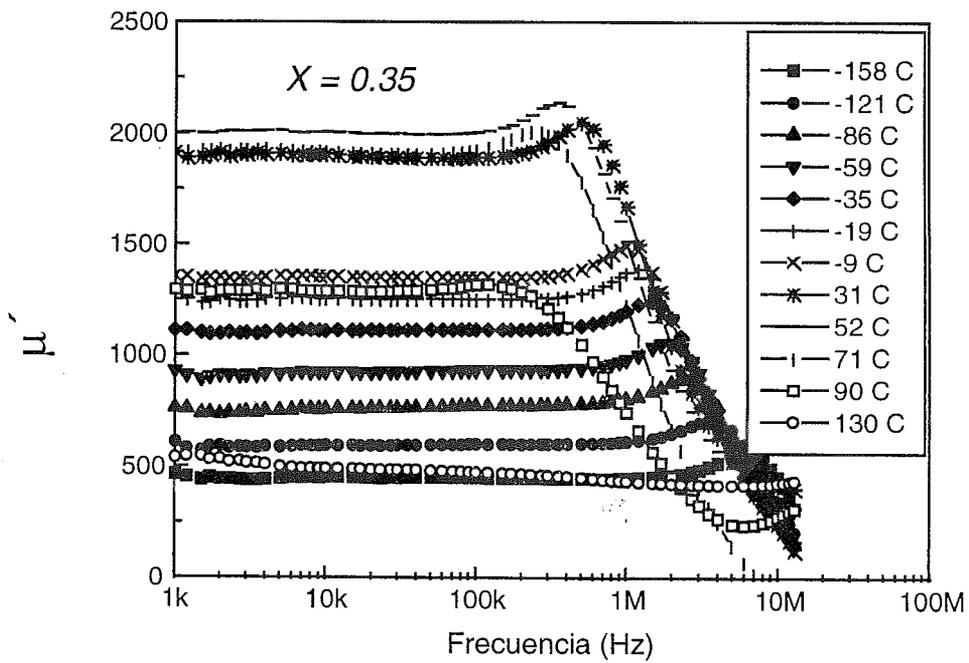


Fig. 5.36.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas.

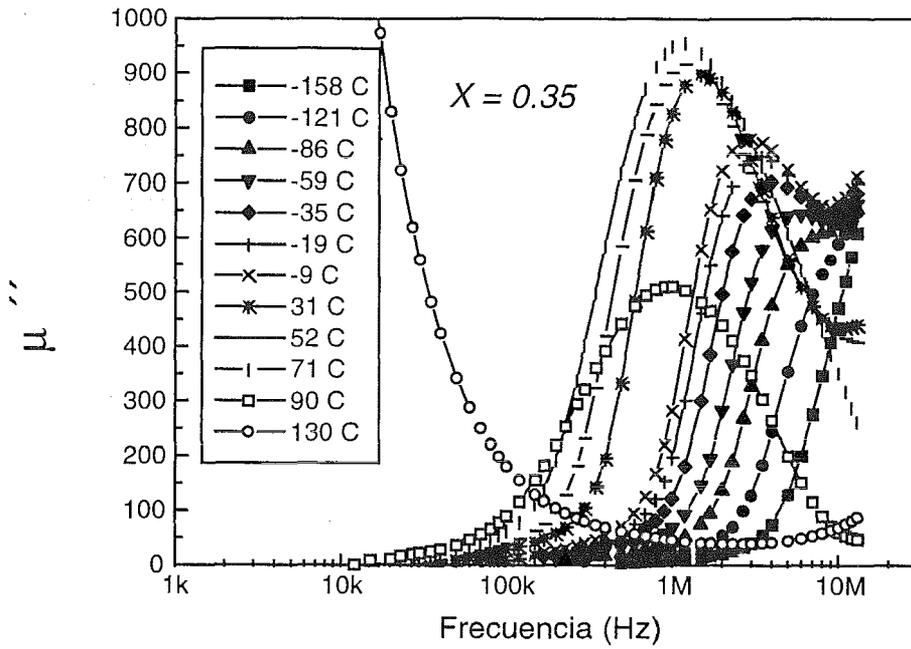


Fig. 5.37.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas.

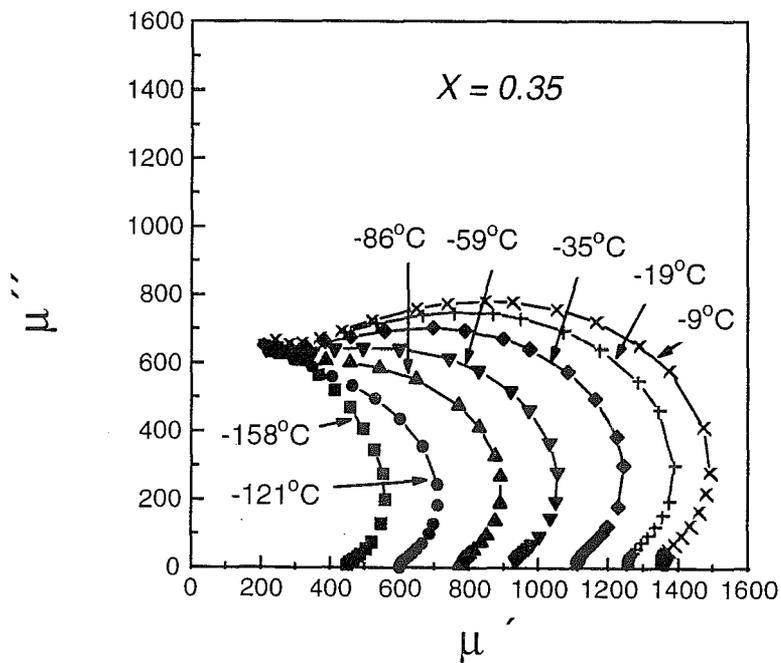


Fig. 5.38.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

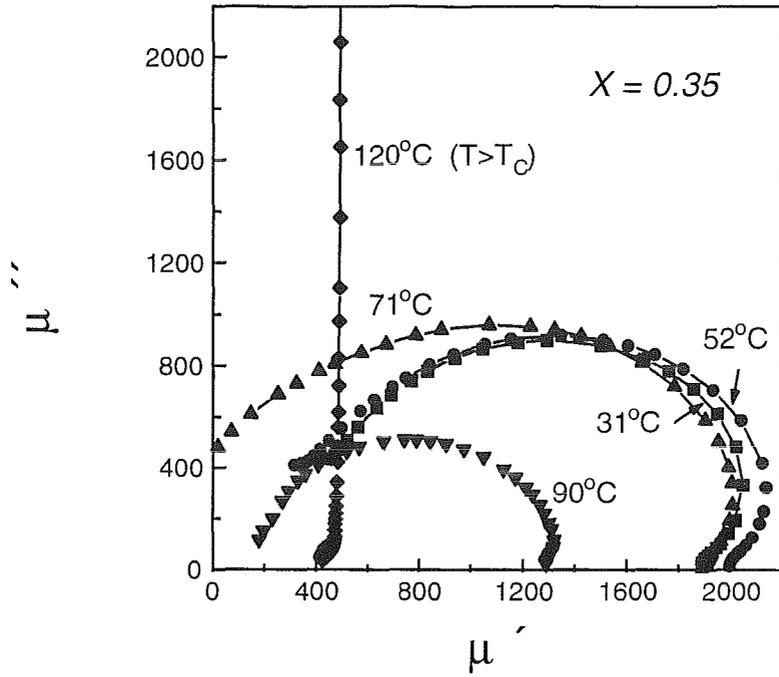


Fig. 5.39.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

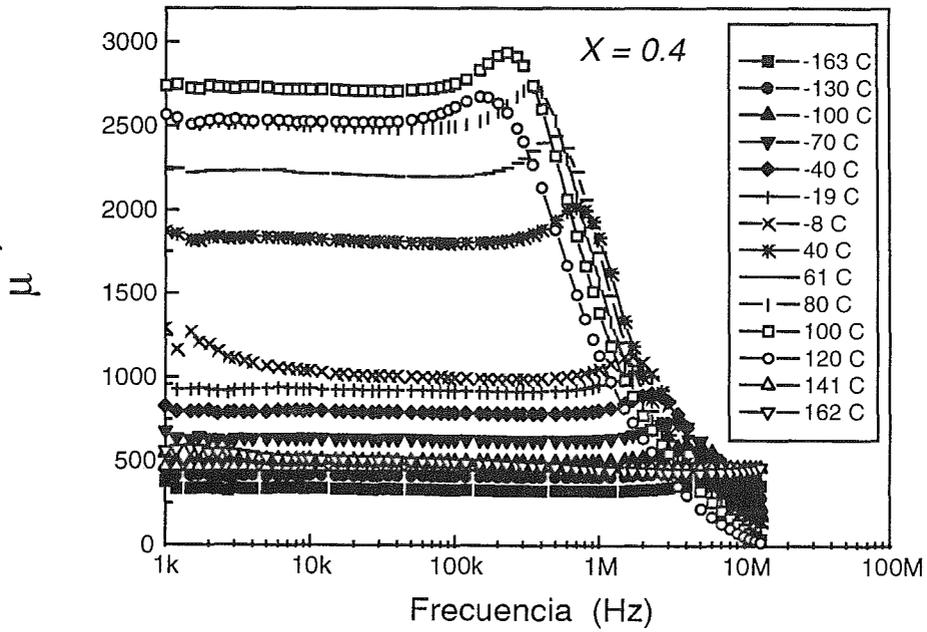


Fig. 5.40.- Comportamiento de la μ' vs f a diferentes temperaturas.

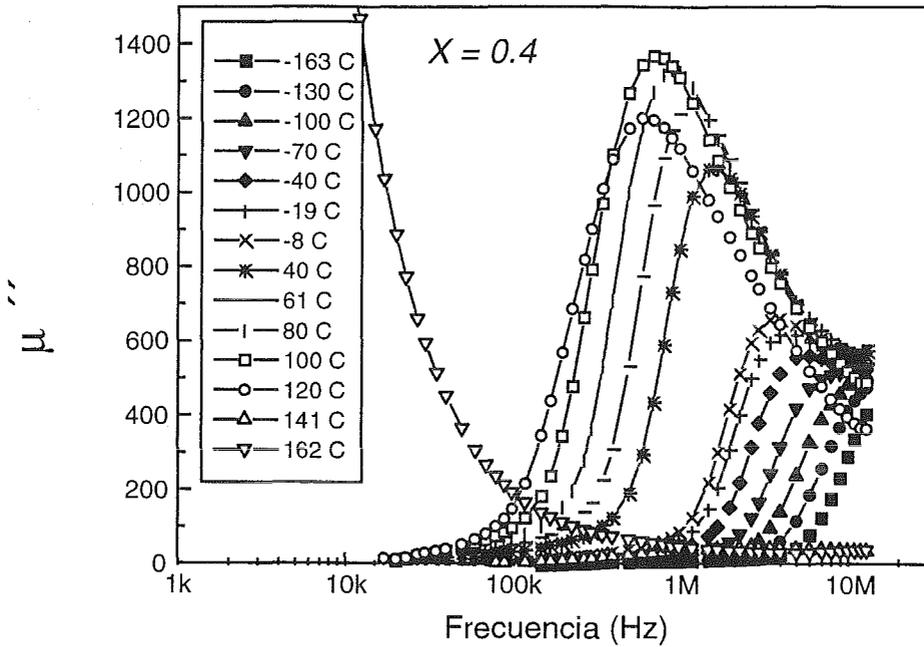


Fig. 5.41.- Comportamiento de la μ'' vs f a diferentes temperaturas.

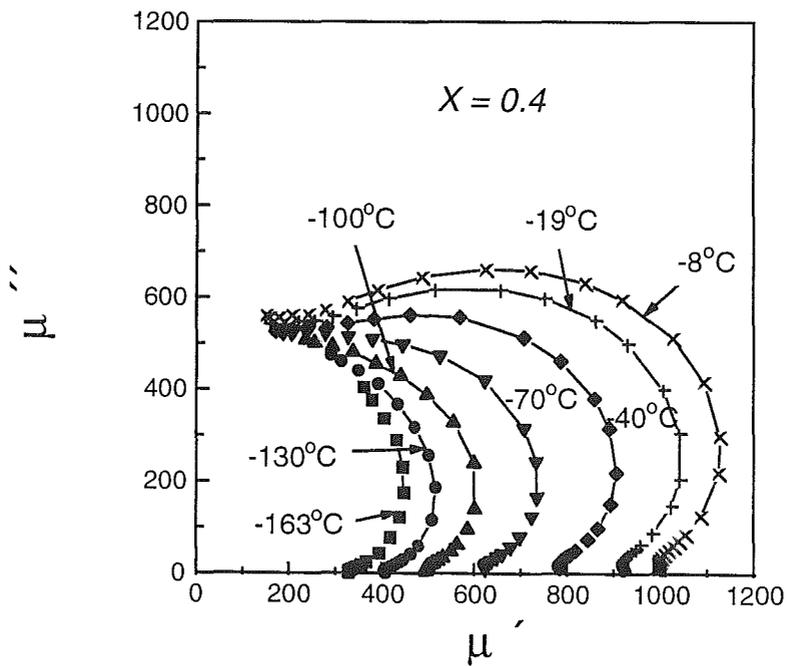


Fig. 5.42.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

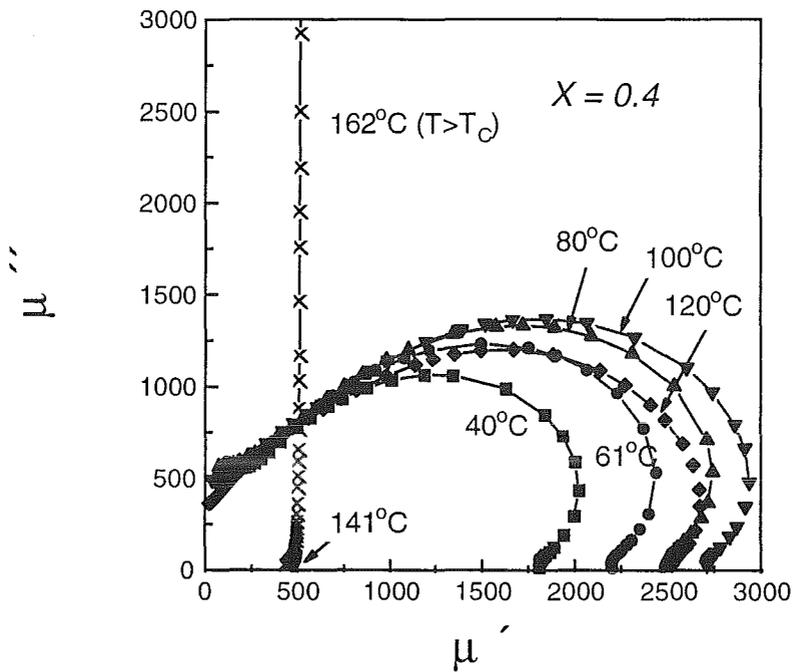
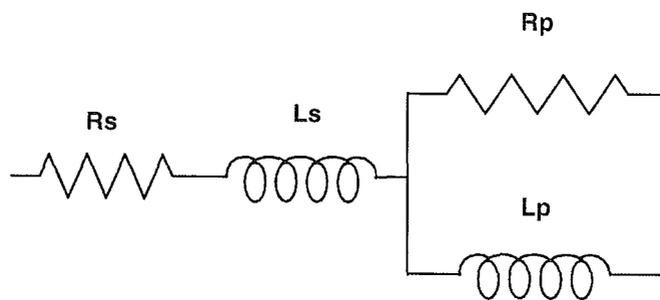


Fig. 5.43.- Plano complejo de la permeabilidad a diferentes temperaturas.

5.4.- Simulación del Circuito Eléctrico Equivalente Establecido.

Analizando toda la información previamente presentada, así como la reportada en la literatura sobre el tema, se asumió, para simular estos resultados, el circuito del tipo serie-paralelo que se muestra a continuación:



La respuesta de los elementos R_s y L_s se suponen debido al efecto del embobinado y, puesto que están en serie con los elementos R_p y L_p que representan la respuesta propia de la muestra, pueden restarse punto a punto de estos últimos.

Los valores de R_s y L_s se consideraron constantes e independientes de la temperatura, para cada dispositivo de prueba, a $T < 0$ °C y $T > 0$ °C. R_s se evaluó directamente en el embobinado mediante un ohmetro, y L_s se obtuvo del valor de la inductancia de las muestras de acrílico o las muestras evaluadas por arriba de la temperatura de Curie, embobinadas con el mismo número de espiras. Mientras que de los datos experimentales de las muestras se establecieron los valores de R_p y L_p para cada diferente temperatura.

L_p se determinó directamente de las gráficas de inductancia real vs frecuencia o de inductancia compleja normalizadas (Lm en las Figuras 5.20 y 5.22). Los valores de R_p se calcularon a partir de los valores de ω_x y L_p mediante la siguiente relación:

$$R_p = \omega_x L_p = 2\pi f_r L_p \quad (\text{Ec. 5.1})$$

A medida que la frecuencia aumenta en este circuito serie-paralelo, la impedancia del inductor L_p aumenta, mientras que la impedancia de la resistencia R_p es constante. Entonces por arriba de cierta frecuencia, la impedancia de L_p , es mucho mayor que la de la resistencia R_p . Como L_p y R_p están en paralelo, la resistencia R_p actúa como un corto circuito eliminando efectivamente a L_p del circuito (que actúa como un circuito abierto). Entonces, el comportamiento de este circuito a altas frecuencias está controlado básicamente por las dos resistencias, ahora en serie, R_s y R_p .^[9]

Sin embargo a bajas frecuencias el inductor L_p actúa como un corto circuito, eliminando la resistencia R_p del circuito; y el comportamiento del circuito lo definen la combinación de R_s y L_p .

La frecuencia de relajamiento es el punto en el que la impedancia de L_p es igual a la de R_p , y entonces está definida como:^[9,10]

$$Z_{(R_p)} = Z_{(L_p)} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

$$R_p = \omega L_p = 2\pi f_r L_p \quad (\text{Ec. 5.3})$$

$$f_r = R_p / (2\pi L_p) \quad (\text{Ec. 5.4})$$

De esta manera, con los datos de R_s , L_s , R_p y L_p para cada temperatura se calculó la inductancia real e imaginaria a 100 diferentes frecuencias discretas, en el intervalo de 10 Hz a 10 MHz, empleando las Ecs. 4.7 y 4.8 del Capítulo 4. La determinación se realizó mediante un programa que previamente había sido desarrollado para dicho propósito.^[11]

Los resultados obtenidos en la simulación se muestran en las Figuras 5.44 a 5.52 para las tres composiciones preparadas.

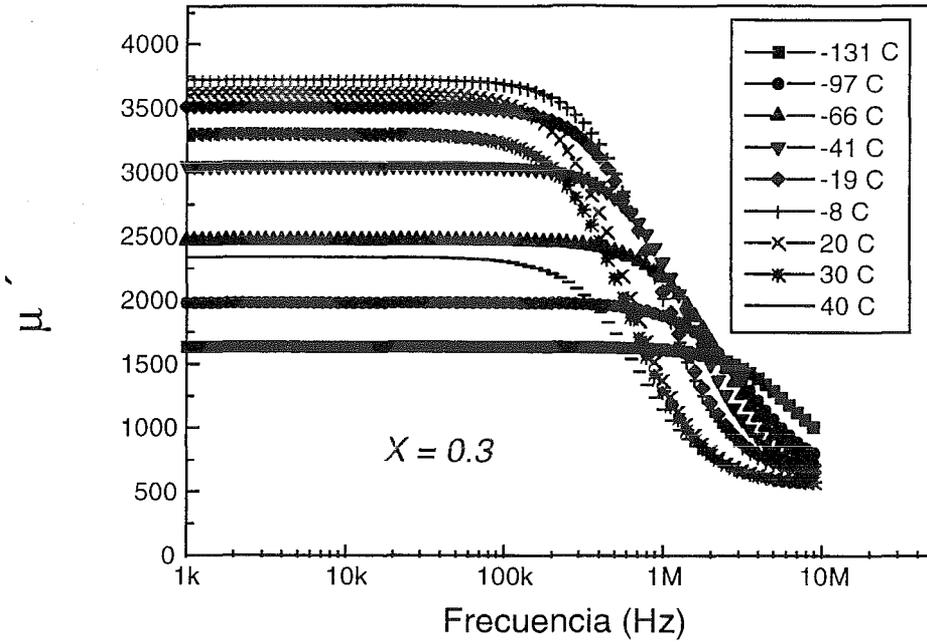


Fig. 5.44.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$

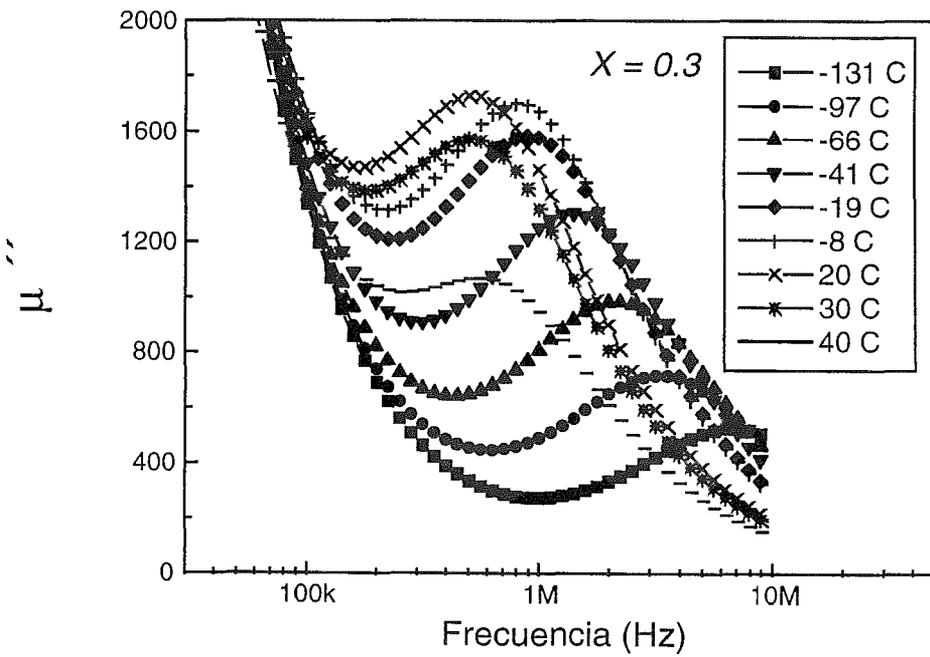


Fig. 5.45.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.3$

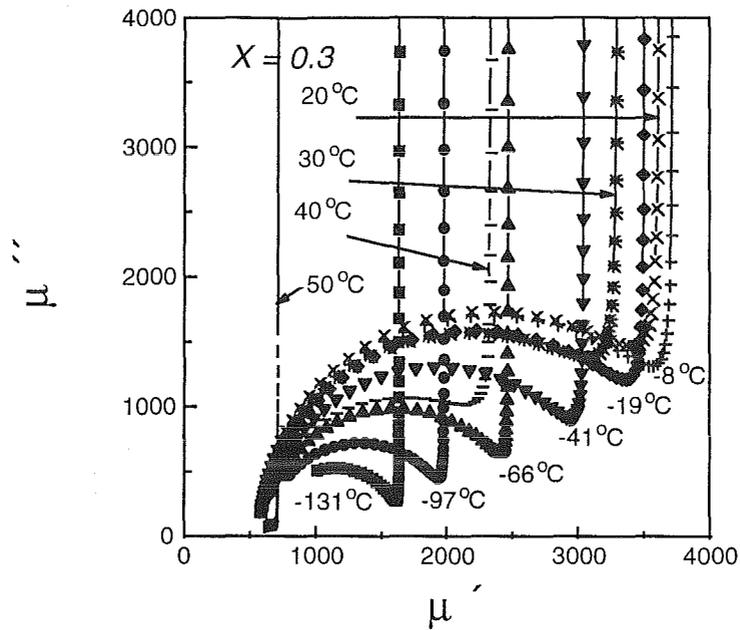


Fig. 5.46.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.3$

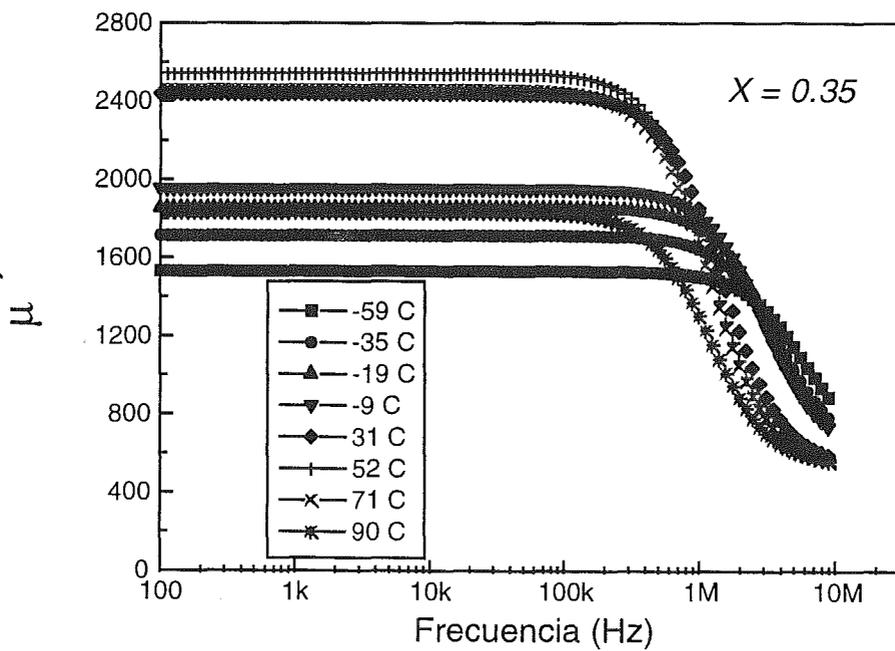


Fig. 5.47.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$

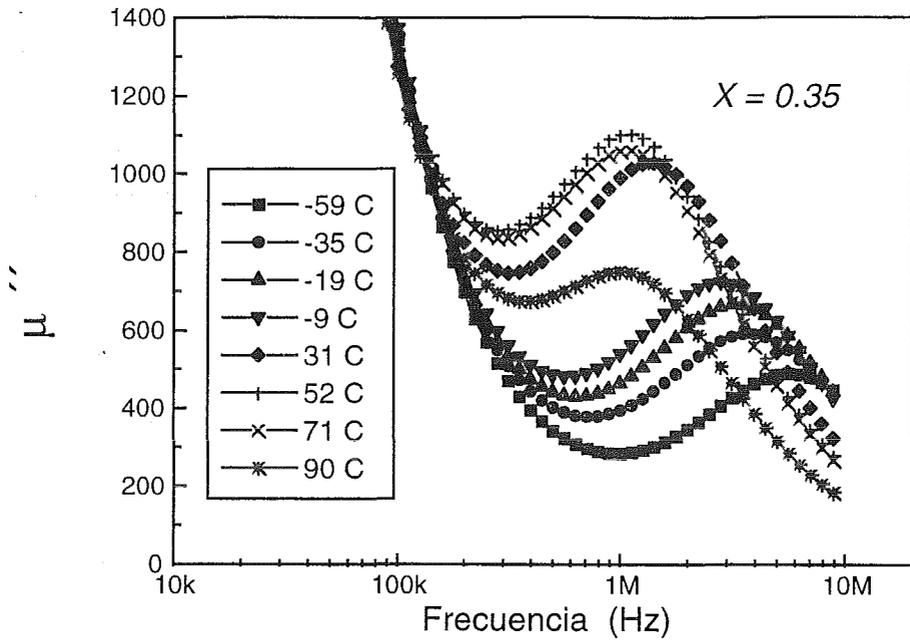


Fig. 5.48.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.35$

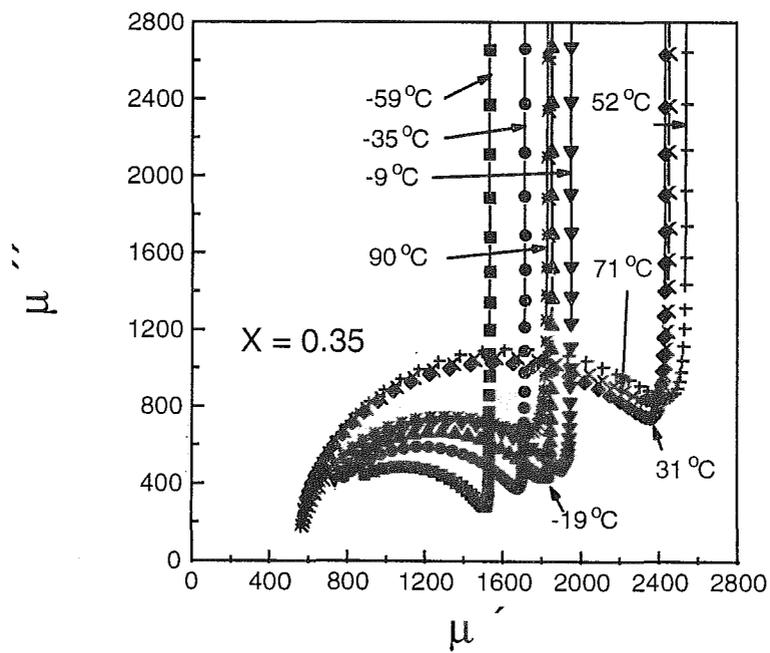


Fig. 5.49.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.35$

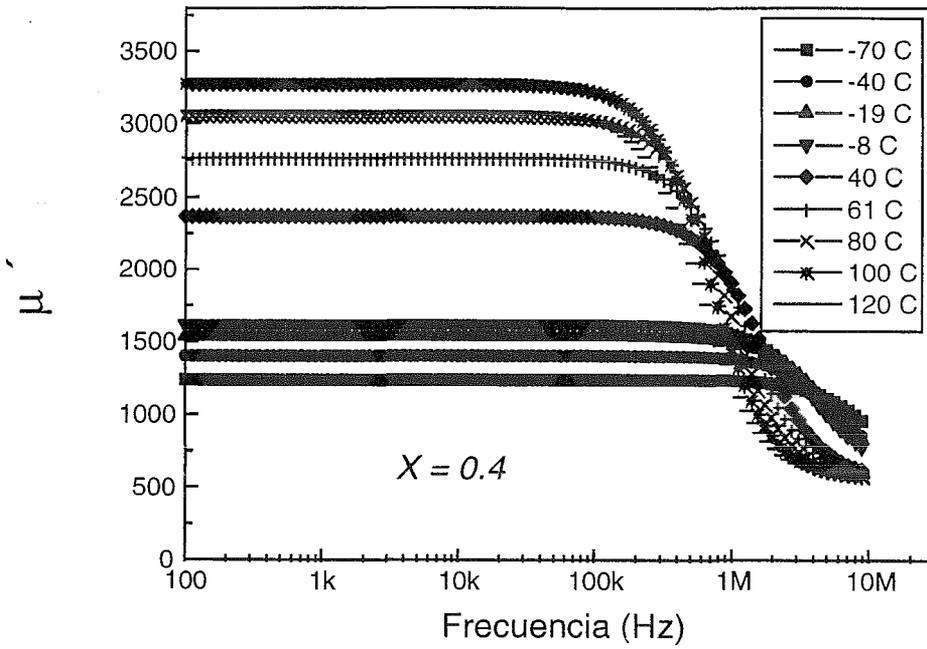


Fig. 5.50.- μ' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$

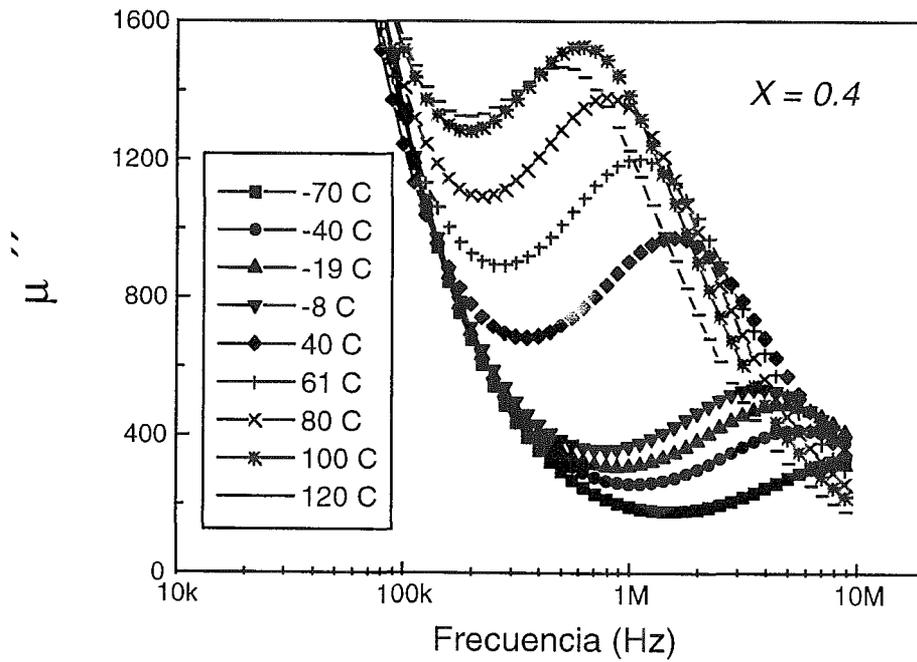


Fig. 5.51.- μ'' calculada vs f a diferentes temperaturas. $x = 0.4$

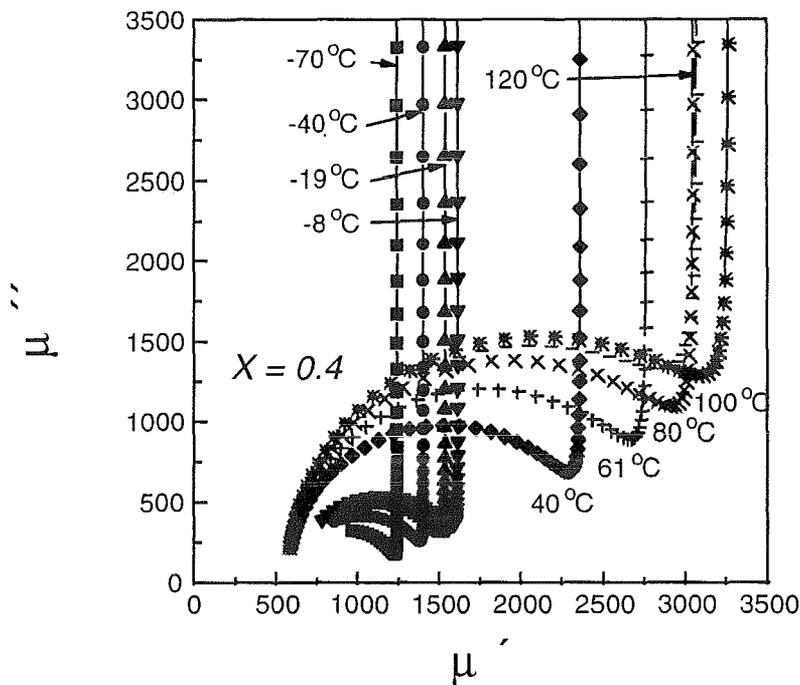


Fig. 5.52.- Plano complejo de la μ calculada a diferentes temperaturas. $x = 0.4$

Los resultados simulados muestran, al igual que los resultados experimentales, un incremento de la permeabilidad real con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo y decrecer posteriormente. Este comportamiento fue similar para las tres composiciones. También los valores de la frecuencia de relajamiento coinciden con los resultados experimentales. Se observa que esta frecuencia disminuye con el incremento de la temperatura para todas las composiciones.

Lo anterior significa que el circuito propuesto modela el comportamiento de estas ferritas policristalinas en función de la frecuencia y la temperatura con una buena aproximación.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- A. Globus and R. Valenzuela, "Influence of the Deviation From Stoichiometry on the Magnetic Properties of Zn-Rich NiZn Ferrites", *IEEE Trans Mag-11*(5), 1975, pp 1300.
- 2.- E. Cedillo, J. Ocampo, V. Rivera and R. Valenzuela, "An apparatus for the measurement of initial magnetic permeability as a function of temperature", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **13**, 1980, pp 383-386.
- 3.- J. M. Yellup and B.A. Parker, "The Determination of Compositions in Non-Homogeneous Ferromagnetic Materials by Curie Temperature Measurements", *J. Phys. Sta. Sol. A*, Vol. **55**, 1979, pp 137-145.
- 4.- J. Smit and H.P.J. Wijn, "Ferrites", *Philips*, 1961, pp 158.
- 5.- A. Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- 6.- M. I. Rosales and V. Castaño, "High-Resolution Electron Microscopy Studies of Nanophases in Nd-Fe-B Alloys", *J. Mat. Sci. Vol.* **30**, 1995, pp 3188-3192.
- 7.- R. M. Bozorth, "Ferromagnetism", *IEEE Press*, NJ, USA, 1993.
- 8.- R. Valenzuela y E. Amano, "Programa Para Medir Inductancias", Comunicación Interna. IIM, UNAM, 1995
- 9.- "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", EG&G PARC Application Note AC-1, 1989.
- 10.- J. R. MacDonald, "Impedance Spectroscopy", Wiley, NY, 1987.
- 11.- R. Valenzuela y E. Amano, "Programa Para Simular Circuitos Serie Paralelo", Comunicación Interna. IIM, UNAM, 1996

Capítulo 6.

DISCUSION Y ANALISIS.

Los valores de permeabilidad real entre las diferentes composiciones, para un mismo tiempo de tratamiento, se incrementan con el contenido de cinc. La Figura 6.1 muestra este efecto. Como se ha señalado, la permeabilidad se incrementa con el tiempo de sinterización para cada composición, así como con el contenido de Zn para cada tiempo de tratamiento.

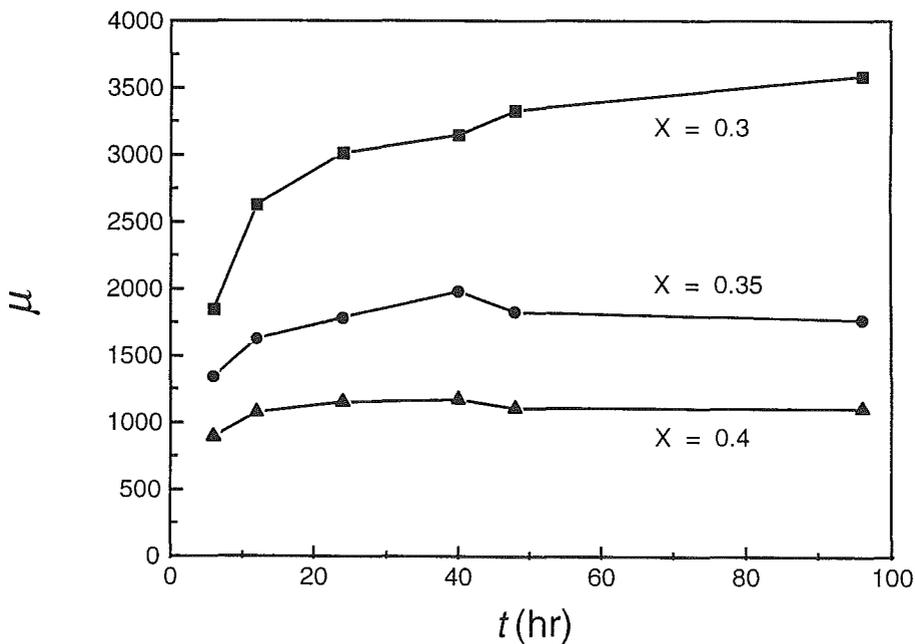


Fig. 6.1.- Permeabilidad en función del tiempo de sinterizado.

Si se relaciona la permeabilidad con el tamaño de grano de las muestras obtenemos las rectas que se presentan en la Figura 6.2. Estos resultados son consistentes con la Ec. 2.1 ($(\mu - 1)_C = \text{cte } D$) en la que la susceptibilidad se relaciona linealmente con el tamaño de grano. Es de considerar que la pendiente de las líneas se incrementa con el contenido de Zn, es decir la variación de la permeabilidad es mayor en la formulación $x = 0.3$ y mínima en la composición $x = 0.4$. En la misma gráfica se dan las ecuaciones que representan cada línea.

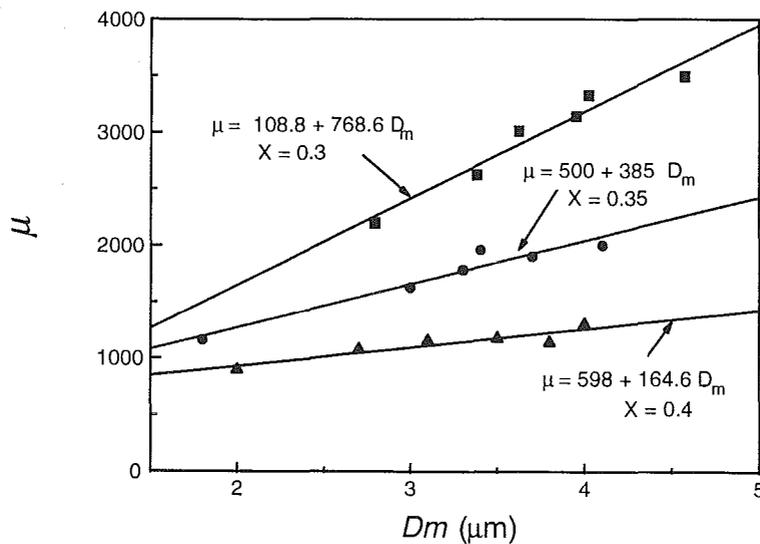


Fig. 6.2.- Permeabilidad en función del tamaño de grano.

El análisis de las gráficas de permeabilidad imaginaria en función de la frecuencia establece para las tres composiciones que la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que aumenta el tiempo de sinterizado y en consecuencia también con el tamaño de grano. Este comportamiento era de esperarse si consideramos que, para el caso del mecanismo de magnetización reversible, es decir, el debido únicamente al “abombamiento” de las paredes de dominio, a medida que crece el grano la constante de tiempo de este proceso de “abombamiento” se incrementa y en consecuencia este

mecanismo deja de ser efectivo (relajamiento) a frecuencias cada vez menores. La variación entre la frecuencia de relajamiento y el tiempo de sinterización se presenta en las Figuras 6.3 y 6.4.

Además la composición $x = 0.3$ muestra las menores frecuencias de relajamiento para cada tiempo de tratamiento, mientras que las de la composición $x = 0.4$ son las más elevadas. Es decir, la frecuencia de relajamiento no sólo depende del tamaño de grano sino también de la composición misma. Aquí nuevamente a mayor μ menor f_r entre las tres composiciones. La mayor variación la presenta la formulación $x = 0.4$ con la mayor pendiente negativa de la recta que relaciona f_r vs $\log t$ (Fig. 6.4).

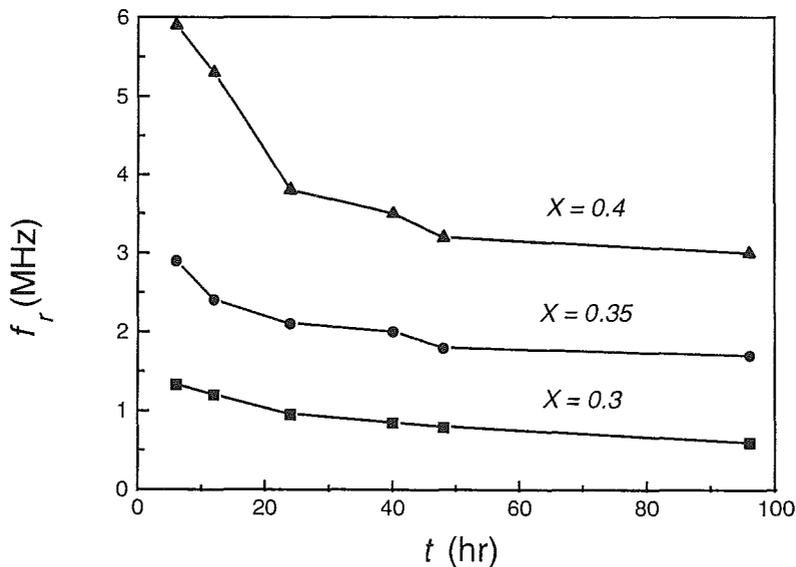


Fig. 6.3.- Frecuencia de relajamiento en función del tiempo de sinterizado.

En la Figura 6.5 se muestra el comportamiento de la frecuencia de relajamiento en función del tamaño de grano para las tres composiciones preparadas. La frecuencia de relajamiento fue tomada directamente del máximo de las gráficas de permeabilidad imaginaria contra frecuencia. Se indica que la frecuencia de relajamiento decrece con el

incremento del tamaño de grano en todas las composiciones. Este comportamiento es similar al que presentan las ferritas de Mn-Zn.^[1]

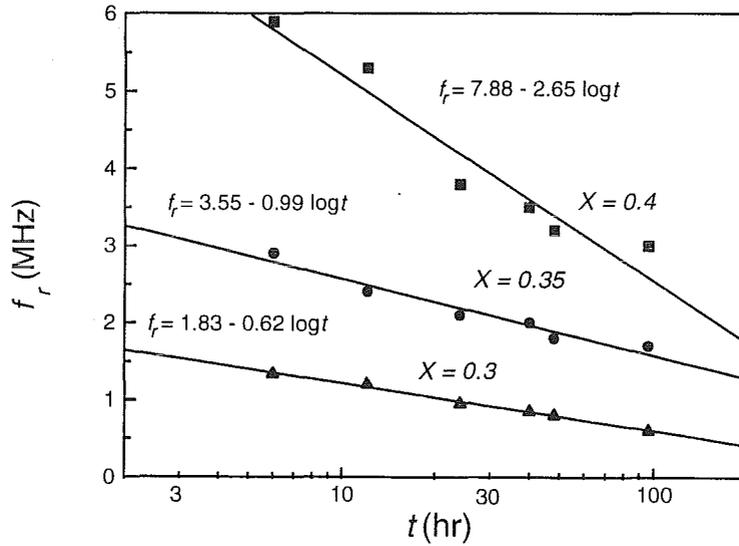


Fig. 6.4.- Ajuste de la f_r en función del tiempo de sinterizado.

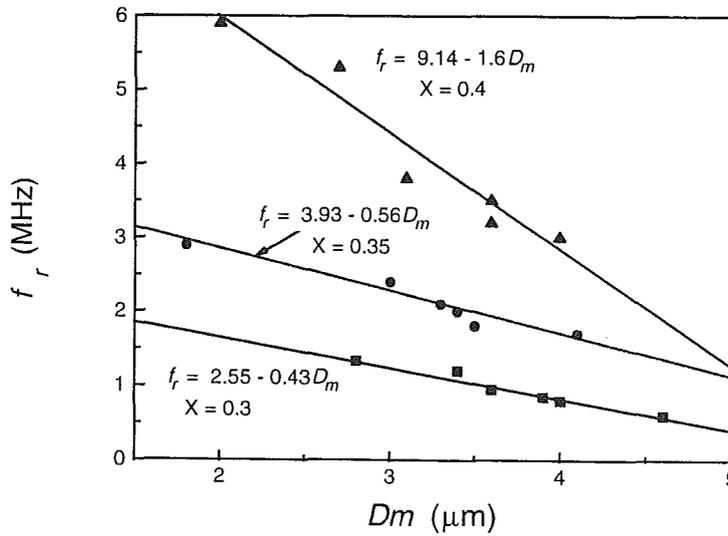


Fig. 6.5.- Frecuencia de relajamiento en función del tamaño de grano.

En la Figura 6.6 se presenta el comportamiento de la frecuencia de relajamiento f_r en función de la temperatura, tal y como se establece de las gráficas de permeabilidad imaginaria contra frecuencia (Fig. 5.33, 5.37 y 5.41) para cada diferente temperatura y composición. En todas las muestras se observa que la frecuencia de relajamiento es inversamente proporcional a la temperatura, ya que disminuye sistemáticamente con ésta. A medida que la temperatura aumenta, la mayor energía del sistema hace que el material deje de responder al campo a frecuencias cada vez menores. Para una misma composición, la frecuencia de relajamiento disminuye proporcionalmente con el incremento del tamaño de grano. A temperatura constante la frecuencia de relajamiento es inversamente proporcional al contenido de ZnO en la formulación. Este comportamiento permite estimar y/o extrapolar el comportamiento de otras formulaciones y/o granulometrías de estos materiales policristalinos.

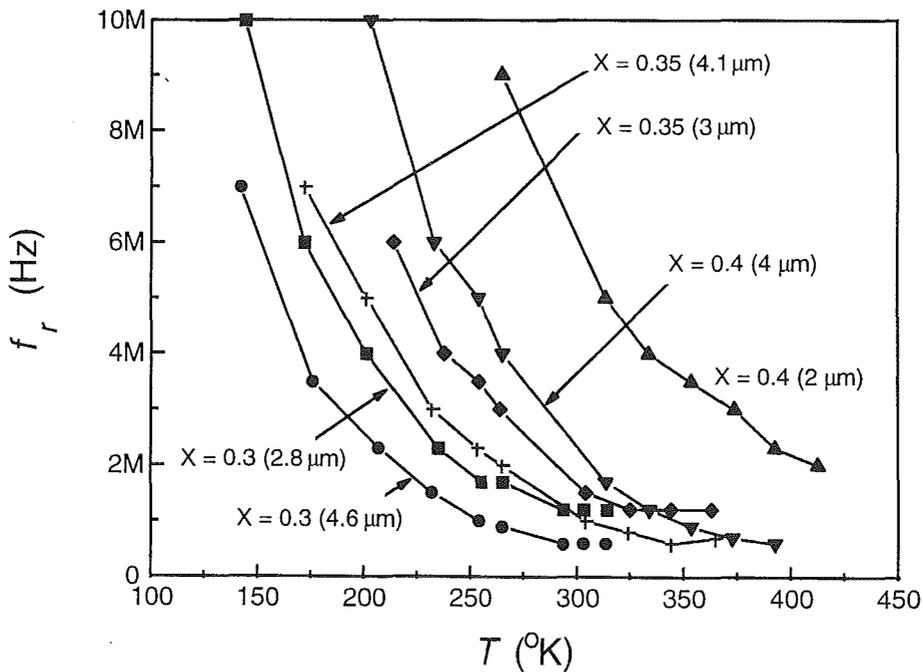


Fig. 6.6.- Frecuencia de relajamiento vs T para dos diferentes tamaños de grano.

De la Ec. 3.8, obtenemos:

$$f_r = cte \frac{\alpha}{\beta} = cte \frac{R}{L} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

substituyendo R de la Ec. 3.10, en la Ec. 6.1 obtenemos:

$$f_r = cte \left[\frac{M_s^2}{D_m} \right] \frac{1}{L\beta} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

como $M_s \propto (1/T)^{(2)}$ y de las ecuaciones Ec. 2.1 y Ec. 4.6: $(\mu-1) = cte D_m = cte L$, resulta que:

$$f_r \cong cte \left[\frac{1}{T^2 D_m^2 \beta} \right] \quad (\text{Ec. 6.3})$$

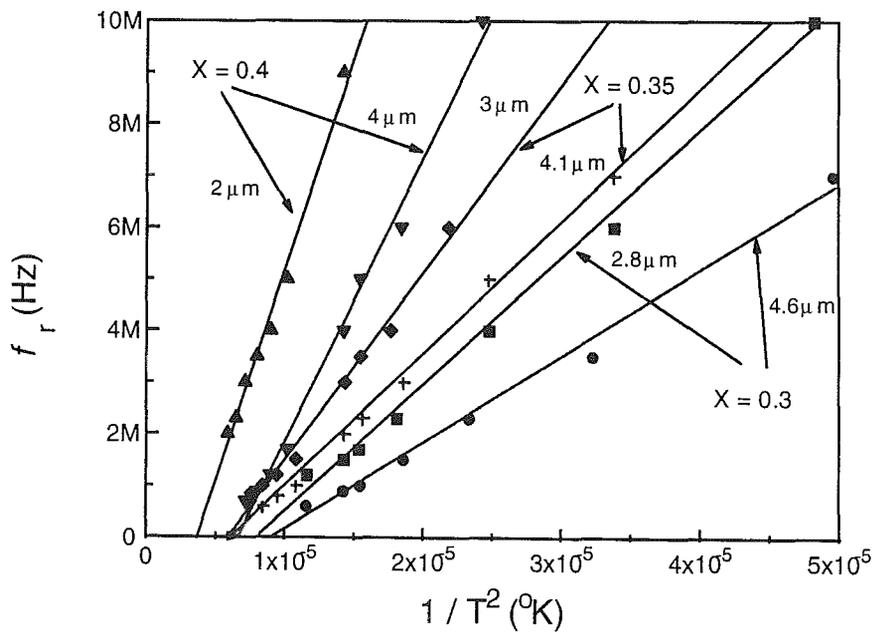


Fig. 6.7.- f_r vs $1/T^2$ para dos diferentes tamaños de grano.

Para una misma granulometría y asumiendo que β es constante con la temperatura, como se establece más adelante, la Ec. 6.2 muestra una relación lineal entre la frecuencia de relajamiento y el inverso del cuadrado de la temperatura. Los resultados experimentales obtenidos coinciden con esta relación y se grafican en la Figura 6.7.

Como se ha mencionado, en la simulación de los resultados experimentales se establecieron los valores de los elementos del circuito equivalente R_s , L_s , R_p y L_p para cada diferente temperatura. El comportamiento que presenta la resistencia en paralelo R_p en función de la temperatura se muestra en las Figuras 6.8, 6.9 y 6.10 para las composiciones $x = 0.3$, $x = 0.35$ y $x = 0.4$ respectivamente. R_p disminuye linealmente con el incremento en la temperatura y para una misma composición disminuye con el incremento en el tamaño de grano. Esto significa que, estando R_p relacionada con la resistencia de la muestra al abombamiento de las paredes de dominio, al incrementarse la temperatura esta resistencia es menor como consecuencia de la mayor energía del sistema, que favorece el movimiento de las paredes de dominio por efecto de un campo magnético aplicado.

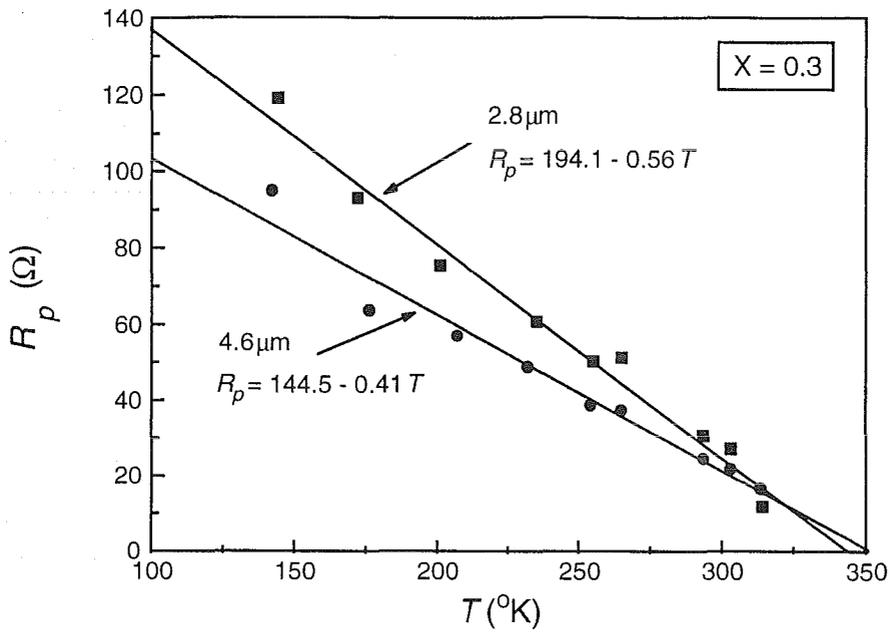


Fig. 6.8.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.3$

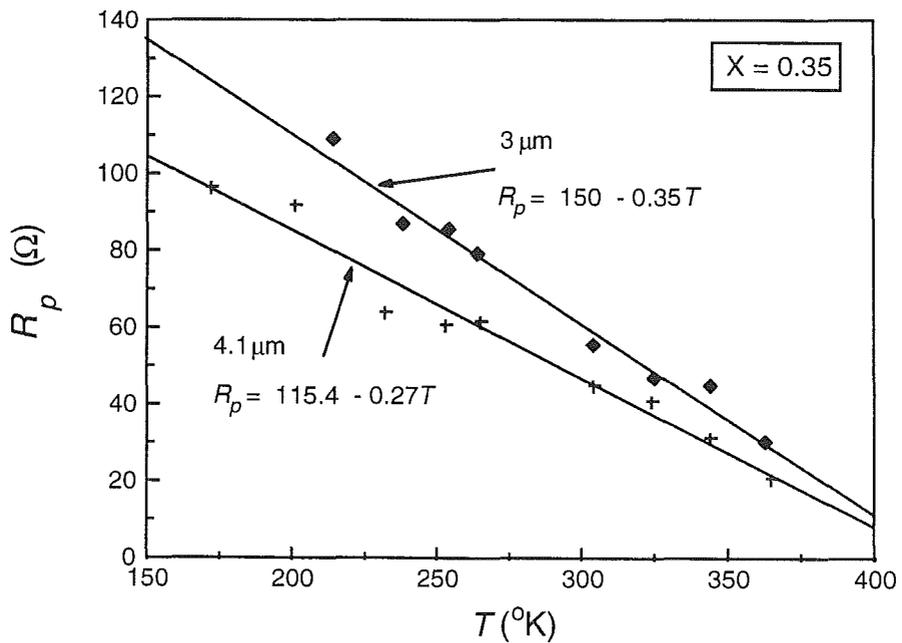


Fig. 6.9.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.35$

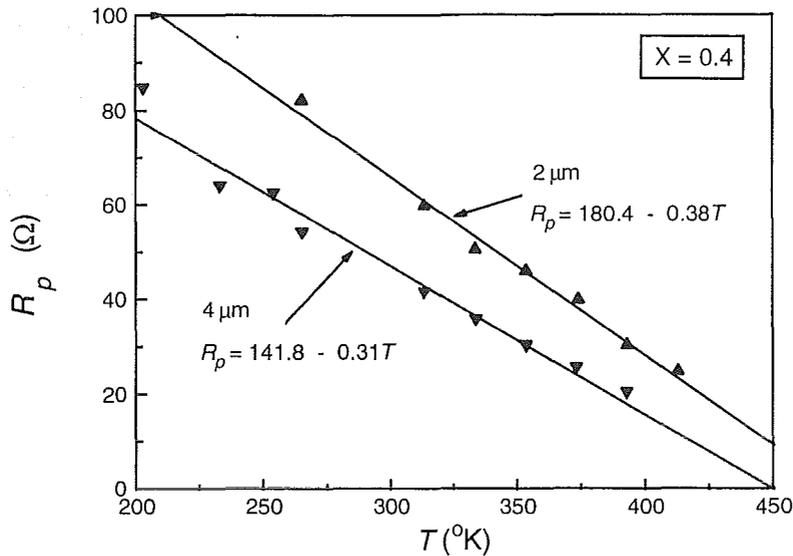


Fig. 6.10.- Resistencia en paralelo (R_p) en función de la temperatura. $x = 0.4$

Por otra parte al incrementarse el tamaño de grano, y la permeabilidad en consecuencia, la resistencia R_p disminuye debido a que la relación superficie de la pared/perímetro de anclaje aumenta, ya que el área de la pared de dominio está directamente relacionada con la permeabilidad y el tamaño de grano, mientras que la R_p se relaciona con la longitud de anclaje de la pared.^[3,4]

Uno de los aspectos importantes en el desarrollo de este trabajo, es la posibilidad de establecer relaciones entre las propiedades magnéticas intrínsecas de estas ferritas cerámicas, con propiedades macroscópicas que sean fácilmente mensurables. Así, se estableció el comportamiento entre la constante de anisotropía magnetocristalina K_1 con la frecuencia de relajamiento f_r y la relación entre la magnetización de saturación M_s y la resistencia R_p de las muestras. Esto nos permite predecir el comportamiento de propiedades magnéticas intrínsecas (como K_1 y M_s que requieren ser evaluadas en monocristales) mediante el establecimiento de propiedades macroscópicas en materiales policristalinos, como es el caso de las ferritas mixtas de Ni-Zn preparadas, las cuales son de importancia comercial.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se presenta el comportamiento de la constante de anisotropía magnetocristalina K_1 y de la magnetización de saturación M_s con respecto a la temperatura, tal como se reportan en la literatura. Los valores de K_1 solo se reportan para la composición $x = 0.35$ ($\text{Ni}_{0.35} \text{Zn}_{0.65}$)^[5] mientras que los valores de M_s se localizaron para las composiciones $x = 0.35$ ^[2] y $x = 0.4$.^[6] Sin embargo, fue posible también interpolar los valores de la magnetización de saturación para la composición $x = 0.4$ a partir de los datos reportados para $x = 0.35$. Los datos interpolados se muestran también en la Figura 6.12.

Desafortunadamente, no fue posible localizar los valores de la constante de anisotropía magnetocristalina para las composiciones $x = 0.3$ y $x = 0.4$, ni los de la magnetización de saturación para la composición $x = 0.3$, así como tampoco fue posible su estimación confiable mediante interpolación o extrapolación de datos.

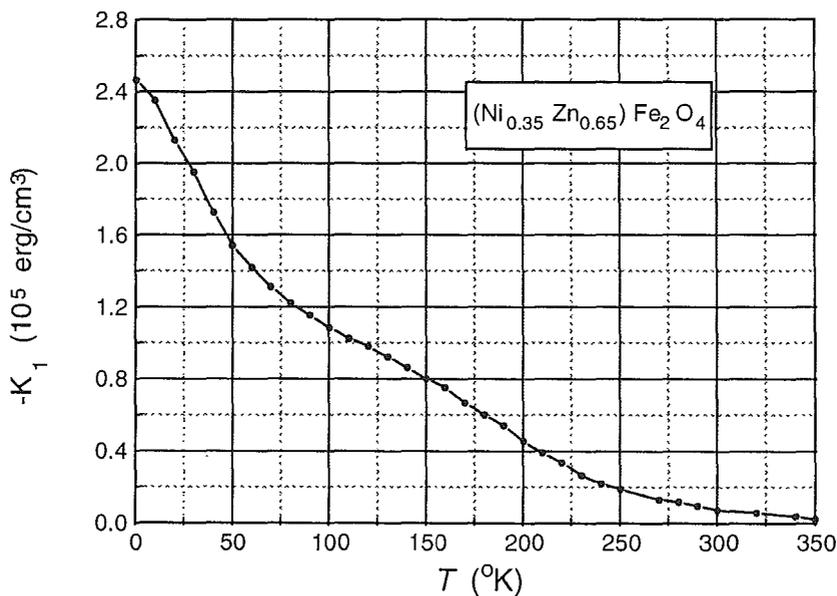


Fig. 6.11.- Constante de anisotropía magnetocristalina vs T. $x = 0.35$
(A. Broese van Groenou, 1967^[5]).

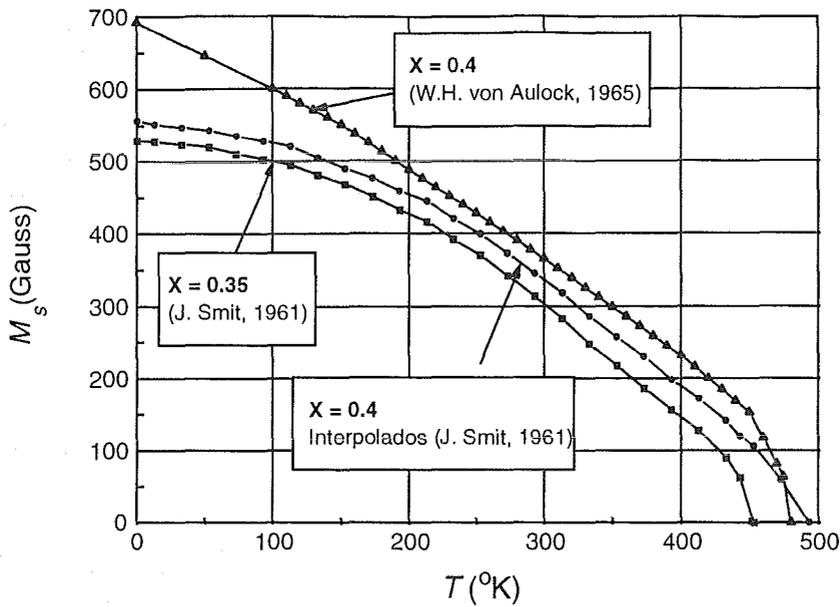


Fig. 6.12.- Magnetización de saturación vs T. $x = 0.35$ y 0.4
(J. Smit 1961^[2], W.H. von Aulock, 1965^[6]).

Los valores reportados de K_1 se relacionaron con los valores experimentales de la frecuencia de relajamiento f_r para cada diferente temperatura y para dos diferentes tamaños de grano de la composición $x = 0.3$. Se encontró que dicho comportamiento es lineal, tal como se muestra en la Figura 6.13. Puesto que tanto la frecuencia de relajamiento como la constante de anisotropía disminuyen al incrementarse la temperatura, esta última se incrementa hacia el origen, como lo indica la figura. Se observa también que la pendiente de la recta aumenta con el tamaño de grano.

Ahora bien, de las ecuaciones Ec. 3.7, Ec. 3.8 y Ec. 3.11, la frecuencia de relajamiento f_r se puede establecer en función de la constante de anisotropía magnetocristalina K_1 , del tamaño de grano D_m y del coeficiente de amortiguamiento viscoso β como:

$$f_r = cte \frac{\alpha}{\beta} = cte \frac{(\gamma/D_m^2)}{\beta} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

$$f_r = cte \frac{K_1}{\beta D_m^2} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

para una misma muestra con granulometría constante, D_m^2 es constante y entonces la ecuación:

$$f_r \propto \frac{K_1}{\beta} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

indica la proporcionalidad entre la frecuencia de relajamiento f_r y la constante de anisotropía magnetocristalina K_1 .

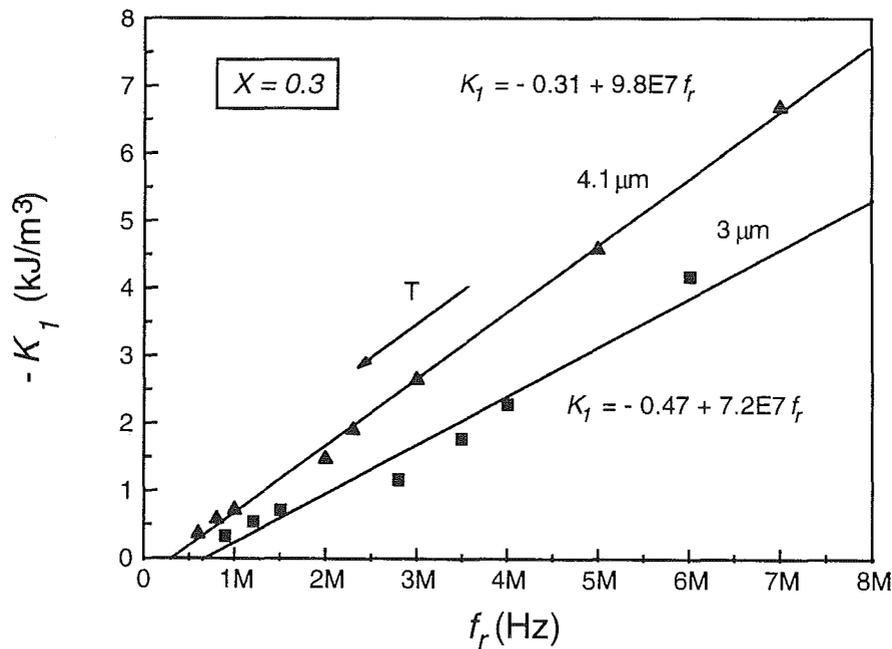


Fig. 6.13.- Relación entre la constante de anisotropía magnetocristalina y la frecuencia de relajamiento experimental.

Los resultados mostrados en la Figura 6.13 concuerdan con lo que establece la Ec. 6.6, en cuanto a la relación lineal entre la frecuencia de relajamiento y la constante de anisotropía magnetocristalina. Esto implica también que el coeficiente de amortiguamiento viscoso (β) es constante e independiente de la temperatura (ya que equivale a la pendiente de la recta entre f_r y K_1) para cada diferente granulometría y composición.

Para el caso de materiales policristalinos, se ha demostrado que la constante de anisotropía está relacionada con la frecuencia de relajamiento^[7] en la forma de:

$$f_r = (\text{cte}) K_1 \quad (\text{Ec. 6.7})$$

sin embargo, un hecho interesante es que la recta no cruza por el origen, es decir, a medida que la temperatura se incrementa y K_1 tiende a cero, la frecuencia de relajamiento mantiene un valor diferente de cero, por lo que la Ec. 6.7 debe reescribirse como:

$$f_r = f_{r0} + A K_1 \quad (\text{Ec. 6.8})$$

donde f_{r0} y A son constantes.

Para las ferritas policristalinas se ha demostrado también que K (constante de anisotropía global) está relacionada directamente con K_1 ,^[8,9] de manera que si la frecuencia de relajamiento es una función lineal de K_1 , como hemos establecido de acuerdo con los resultados experimentales, también lo será con respecto a K .

Aquí nuevamente, para un valor constante de K_1 , la frecuencia de relajamiento muestra una relación inversa con el tamaño de grano.

La ventaja potencial de este comportamiento es que nos permite predecir los valores de la constante de anisotropía a través de mediciones macroscópicas y sencillas de la frecuencia de relajamiento en materiales policristalinos sin tener que preparar y evaluar monocristales como hasta ahora se ha hecho.

De manera semejante la magnetización de saturación se puede establecer a partir de los valores de la resistencia R_p de la muestra, puesto que también presentan un comportamiento lineal entre sí, como se observa en la Figura 6.14, en la que se grafican los valores del cuadrado de la magnetización de saturación en función de la resistencia R_p , deducida de los datos experimentales. Puesto que ambas propiedades R_p y M_s disminuyen con la temperatura, ésta se incrementa hacia el origen. La pendiente de las rectas se incrementa con el tamaño de grano. Este comportamiento se representa como:

$$M_s^2 = B + C R_p \quad (\text{Ec. 6.9})$$

donde B y C son también constantes que dependen tanto de la granulometría como de la composición de las muestras.

Las siguientes son las ecuaciones que representan la variación de M_s con respecto a R_p para las composiciones $x = 0.35$ y $x = 0.4$ con dos diferentes tamaños de grano, tal como se presentan en la Figura 6.14.

$$x = 0.35 (4.1 \mu\text{m}): M_s^2 = -7453 + 3060 R_p \quad (0.981)$$

$$x = 0.35 (3 \mu\text{m}): M_s^2 = -15428 + 2498 R_p \quad (0.993)$$

$$x = 0.4 (4 \mu\text{m}): M_s^2 = 614 + 2895 R_p \quad (0.992)$$

$$x = 0.4 (2 \mu\text{m}): M_s^2 = -10562 + 2175 R_p \quad (0.997)$$

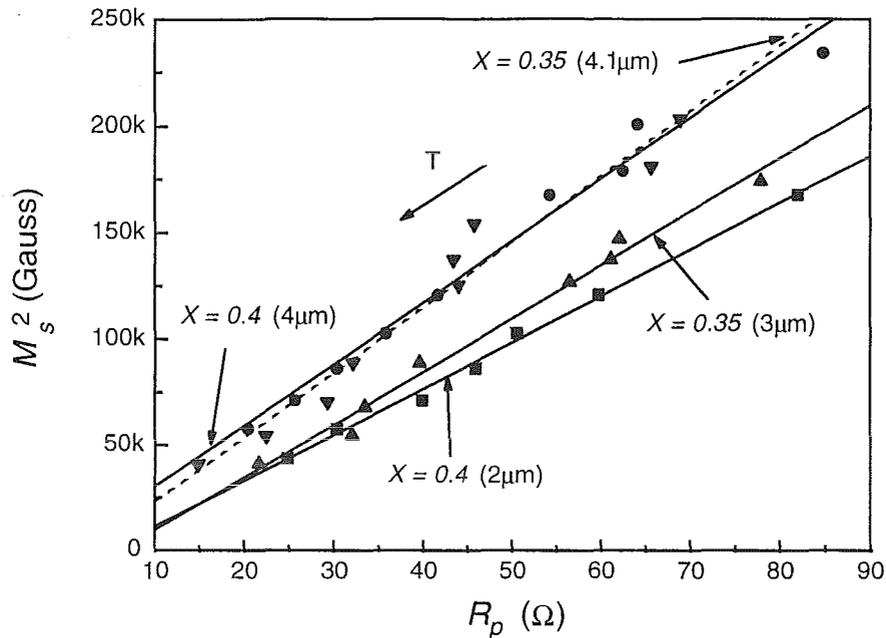


Fig. 6.14.- Cuadrado de la magnetización de saturación en función de R_p experimental para las composiciones $x = 0.35$ y $x = 0.4$.

Para el caso de la formulación $x = 0.4$, se analizaron también los datos interpolados de M_s . Se observó que prácticamente presentan el mismo comportamiento de los datos reportados por von Aulock,^[6] es decir, un comportamiento lineal en función de R_p . Nuevamente los valores de las constantes de la recta dependen de la granulometría y composición de las muestras.

Las siguientes son las ecuaciones de estas rectas, mostradas en la Figura 6.15.

$$4 \mu\text{m}: M_s^2 = -14400 + 2762 R_p \quad (0.987)$$

$$2 \mu\text{m}: M_s^2 = -26580 + 2115 R_p \quad (0.996)$$

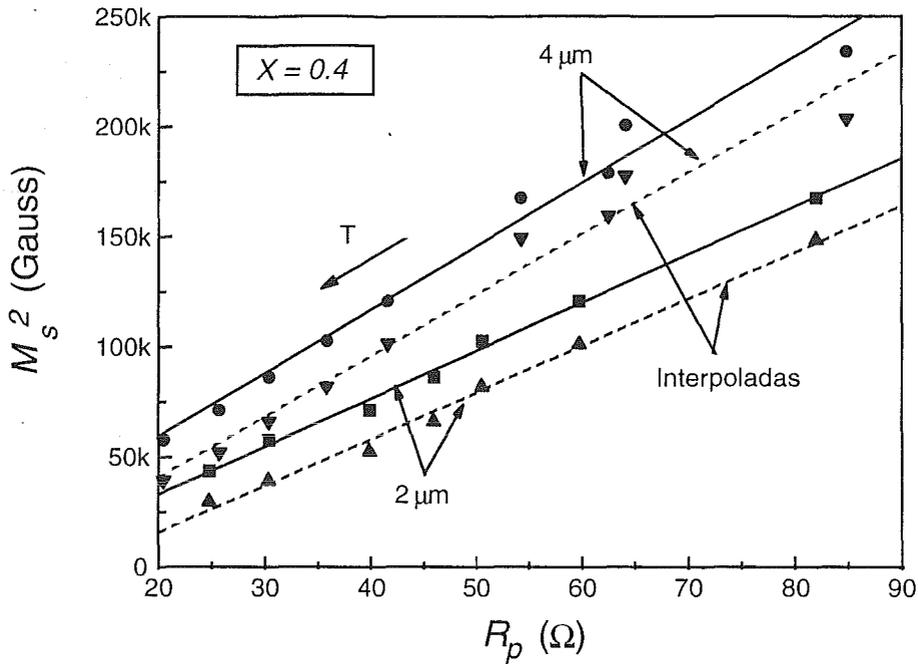


Fig. 6.15.- Cuadrado de la magnetización de saturación en función de R_p experimental para la composición $x = 0.4$.

Analizando estos últimos resultados a través de la Ec. 3.10:

$$M_s^2 = cte(\beta D_m R) \tag{Ec. 6.10}$$

podemos establecer que la relación entre el cuadrado de la magnetización (M_s^2) y la resistencia (R_p) debe ser lineal sólo si el producto: βD_m es constante y equivale a la pendiente de la recta. Entonces, a medida que el tamaño de grano D_m aumenta, el coeficiente de amortiguamiento viscoso β debe disminuir para mantener dicha proporción.

Para una misma granulometría ($D_m = cte$), la pendiente de la recta entre M_s^2 y R_p está dada sólo por β , es decir:

$$M_s^2 \propto \beta R \quad (\text{Ec. 6.11})$$

La evaluación de las muestras a temperaturas por arriba de la temperatura de Curie, permite eliminar fácilmente los efectos del embobinado de la respuesta propia de la muestra, lo que permite proponer un circuito eléctrico simple para simular la respuesta de la muestra.

Un proceso de relajación simple, como el que se presenta en estos materiales, conduce a un semicírculo perfecto en el plano complejo de la inductancia.^[10] Sin embargo, como consecuencia de la distribución del tamaño de grano en las muestras, este semicírculo se distorsiona ligeramente. Como la permeabilidad inicial depende linealmente del tamaño de grano de acuerdo con la relación $(\mu - 1)_c = aD$, una distribución del tamaño de grano se refleja en una distribución de la respuesta de permeabilidad compleja y en consecuencia en una distribución de la constante de tiempo.^[11,12]

El análisis de los mecanismos de magnetización en materiales ferromagnéticos, mediante espectroscopía de inductancias muestra un campo crítico por abajo del cual sólo se presentan los fenómenos de magnetización reversible, mismos que corresponden a la permeabilidad inicial constante. Mientras que a campos por arriba del crítico se manifiestan los fenómenos irreversibles o de histéresis.^[13]

Los mecanismos reversibles se han asociado al arqueo o abombamiento de las paredes de dominio por la acción del campo, mientras permanecen ancladas a la periferia de los granos. Los fenómenos irreversibles se han asociado al desplazamiento de las paredes de dominio.

Las ecuaciones Ec. 6.6 y Ec. 6.11 coinciden con los resultados obtenidos experimentalmente, como se muestra en las Figuras 6.13 y 6.14, **esto implica entonces que el coeficiente de amortiguamiento viscoso β es constante e independiente de la temperatura para una misma muestra; de igual composición y granulometría.**

En otros materiales magnéticos y empleando técnicas de evaluación diferentes a las empleadas en este estudio, se ha encontrado también un comportamiento similar del coeficiente de amortiguamiento viscoso β . Específicamente, en el caso de aleaciones magnéticas amorfas,^[14] se ha reportado que dicho coeficiente se mantiene constante con la temperatura hasta un valor de $0.9 T_C$.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Y. Yamato and A. Makino, "Core Losses and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites With Fine Grain Sizes", *JMMM-133*, 1994, pp 500-503.
- 2.- J. Smit and H. P. J. Wijn, "Ferrites", *Philips*, 1961, pp 158.
- 3.- A. Globus, "Some Physical Considerations About the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms" *J. de Phys. (Paris)*, **C1-38**, 1977, pp C1-163.
- 4.- M. A. Escobar, R. Valenzuela and L. F. Magaña, "Analytical Prediction of the Magnetization Curve and the Ferromagnetic Hysteresis Loop", *J. Appl. Phys.* **54**(10), 1983, pp 5935-5940.
- 5.- A. B. van Groenou, J. A. Schulkes and D. A. Annis, "Magnetic Anisotropy of Some Ni-Zn Ferrite Crystals", *J. Appl. Phys.* **38**(3), 1967, pp 1133-1134.
- 6.- W. H. von Aulock, "Handbook of Microwave Ferrite Materials", *Academic Press*, 1965, Cap.6, pp 381.

- 7.- R. Valenzuela and J. T. S. Irvine, "Domain Wall Relaxation Frequency and Magnetocrystalline Anisotropy Constant in Ni-Zn Ferrites", *J. Magn. Magn. Mat.* **160**, (1996), pp 386.
- 8.- J. Gieraltowski, *J. Mag. Mag. Mat.* **74** (1988), pp 231-236.
- 9.- J. Gieraltowski and A. Globus, *IEEE Trans. Mag.* **13**(5), 1977, pp 1357-1359
- 10.- J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", J. Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 11.- J. Gieraltowski, "Initial Susceptibility Frequency Spectra and Distribution of the Grain Sizes in Ni-Zn and Yig Polycrystalline Ferrites", *J. Mag. Mag. Mat.* Vol. **81**, 1989, pp 103-106.
- 12.- M. Guyot, V. Cagan and T. Merceron, "Diffusant Relaxation as a Source of the Divergence from the Linear Relation of the Initial Permeability Versus Grain Size in Iron Deficient YIG and Ni-Ferrites", *IEEE Trans. Mag.* **MAG-20**(6), 1984, pp 2157-2158.
- 13.- R. Valenzuela, "Inductance Spectroscopy", *Advanced Topics in Mat. Sci. and Eng.*, Ed. Morán-López, Sánchez; Plenum Press, NY. 1993.
- 14.- C. Aroca, E. López and P. Sánchez, "Temperature Effect on Domain-Wall Damping in an Amorphous Alloy", *Phys. Review B*, **30**(7), 1984, pp 4024-4027.

Capítulo 7.

CONCLUSIONES.

La composición y la homogeneidad de las muestras preparadas, con tres diferentes estequiometrías, se estableció por diferentes técnicas de evaluación, entre ellas los análisis químicos puntuales, la variación de la permeabilidad con la temperatura para establecer su caída a la temperatura de Curie, la difracción de rayos X, densidad, distribución de tamaño de grano y tamaño de grano promedio.

La normalización de los resultados experimentales obtenidos por espectroscopía de inductancias fue posible realizarla mediante dos diferentes técnicas. Ambas técnicas resultaron igualmente efectivas, sin embargo, el empleo de la misma muestra evaluada a una $T > T_c$ como "blanco" evita que se tengan que fabricar muestras de material no magnético (acrílico, por ejemplo) con dimensiones similares a las de la muestra magnética.

Los valores de permeabilidad inicial, para el intervalo de composiciones preparadas, se incrementan con el contenido de cinc, así como también con el tiempo de sinterización para cada composición, es decir, con el tamaño de grano. A bajas frecuencias, la permeabilidad es menor para tamaños de grano pequeños, mientras que a altas frecuencias se observa lo contrario.

Para las tres composiciones, la frecuencia de relajamiento disminuye a medida que aumenta el tiempo de sinterizado, es decir, es inversamente proporcional al tamaño

de grano. En los mecanismos de magnetización reversible, a medida que crece el grano, la constante de tiempo del proceso de “abombamiento” de paredes de dominio se incrementa y como consecuencia, este mecanismo deja de ser efectivo a frecuencias cada vez menores debido a su relajamiento.

La frecuencia de relajamiento no sólo depende del tamaño de grano sino también de la composición misma. A medida que se incrementa el contenido de Zn la frecuencia de relajamiento disminuye.

En todas las muestras la frecuencia de relajamiento es inversamente proporcional a la temperatura. En las evaluaciones en temperatura, se observó nuevamente que la frecuencia de relajamiento disminuye con el incremento del tamaño de grano y del contenido de Zn. Este comportamiento sistemático nos permite extrapolar el comportamiento de otras formulaciones y/o granulometrías de estos materiales policristalinos.

El comportamiento de la permeabilidad con respecto a la temperatura, para la estimación de la temperatura de Curie, se estableció mediante el “permeabilómetro”. Se observó un incremento en la temperatura de Curie a medida que el contenido de níquel aumenta y para una misma composición, pequeñas variaciones en función del tamaño de grano. En general, la T_C se ve aumentada ligeramente con el tamaño de grano, esto es, con el incremento en el tiempo de sinterización. Esto puede deberse a la pequeña variación estequiométrica que se deriva de la volatilización parcial del Zn, que aunque resulte en una nueva composición, se mantiene una homogeneidad similar, según se mantiene la forma de la caída de la permeabilidad a la temperatura de Curie.

La R_p disminuye linealmente con el incremento en la temperatura y para una misma composición disminuye con el incremento en el tamaño de grano y/o de la permeabilidad. Esto último es debido a que la relación superficie de pared / perímetro de anclaje ($S/P = D/4$) aumenta, ya que el área de la pared de dominio está directamente

relacionada con la permeabilidad y el tamaño de grano, mientras que la R_p se relaciona con la longitud de anclaje de la pared (perímetro de la pared).

Uno de los aspectos importantes en el desarrollo de este trabajo, es la posibilidad de establecer relaciones entre las propiedades magnéticas intrínsecas con propiedades macroscópicas fácilmente mensurables. Así, se estableció el comportamiento entre la constante de anisotropía magnetocristalina K_1 con la frecuencia de relajamiento f_r y la relación entre la magnetización de saturación M_s con la resistencia R_p de las muestras.

Se ha encontrado que la constante de anisotropía está relacionada con la frecuencia de relajamiento en la forma de:

$$f_r = f_{r0} + A K_1 \quad (\text{Ec. 7.1})$$

donde f_{r0} y A son constantes que dependen de la composición y granulometría de las muestras. Esta relación implica que a medida que la temperatura se incrementa y K_1 tiende a cero, la frecuencia de relajamiento mantiene un valor diferente de cero.

Como K está relacionada directamente con K_1 y la frecuencia de relajamiento es una función lineal de K_1 , como aquí hemos establecido; entonces, la frecuencia de relajamiento también estará directamente relacionada con K .

De manera semejante, la magnetización de saturación está relacionada con la resistencia R_p en la forma siguiente:

$$M_s^2 = A + B R_p \quad (\text{Ec. 7.2})$$

donde A y B son constantes que también dependen de la granulometría y de la composición.

La principal ventaja de este comportamiento es que nos permite establecer los valores de la constante de anisotropía y de la magnetización de saturación a través de mediciones macroscópicas y sencillas de la frecuencia de relajamiento en materiales policristalinos sin tener que preparar y evaluar monocristales como hasta ahora se ha hecho.

Un proceso de relajación simple, como el que se presenta en estos materiales, conduce a un semicírculo perfecto en el plano complejo de la inductancia. Sin embargo, como consecuencia de la distribución del tamaño de grano en las muestras, este semicírculo se distorsiona ligeramente. Como la permeabilidad inicial depende del tamaño de grano, una distribución del tamaño de grano se refleja en una distribución de la respuesta de permeabilidad compleja y en consecuencia en una distribución de la constante de tiempo.

Hemos demostrado que el comportamiento en frecuencia de las ferritas policristalinas de Ni-Zn puede ser representado, con buen grado de precisión, en términos de un sencillo circuito eléctrico equivalente. La validez de dicha simulación está soportada por la asociación directa de los elementos del circuito con los parámetros físicos de estos materiales.

La inducción L_p está asociada directamente con la permeabilidad inicial, que a su vez depende del mecanismo de “abombamiento” de paredes, mientras que la resistencia R_p está asociada con el inverso del coeficiente de amortiguamiento viscoso β de la pared de dominio.

En resumen, se ha establecido que en cualquier muestra de ferrita de Ni-Zn sometida a mecanismos de magnetización reversibles, se cumplen las siguientes relaciones:

$$f_r \propto \frac{K_1}{\beta} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

$$M_s^2 \propto \beta R \quad (\text{Ec. 7.4})$$

lo que implica que el coeficiente de amortiguamiento viscoso β es independiente de la temperatura.

Estos resultados coinciden con los reportados en aleaciones magnéticas amorfas evaluadas mediante otras técnicas de caracterización diferentes.